

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE, MINERALOGIE
UND PETROGRAPHIE / ABTEILUNG A

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK,
KRISTALLCHEMIE

BEGRÜNDET VON P. v. GROTH

UNTER MITWIRKUNG VON

G. AMINOFF-STOCKHOLM
SIR W. H. BRAGG-LONDON
W. L. BRAGG-MANCHESTER
G. FRIEDEL-STRESSBURG
V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN
K. HONDA-SENDAI
F. M. JAEGER-GRONINGEN

A. JOFFÉ-LENINGRAD
ST. KREUTZ-KRAKAU
SIR H. A. MIERS-LONDON
C. PALACHE-CAMBRIDGE (MASS.)
W. J. VERNADSKY-LENINGRAD
R. W. G. WYCKOFF-NEW YORK
F. ZAMBONINI†-NEAPEL

herausgegeben von

P. Niggli

P. P. Ewald / K. Fajans / M. v. Laue

BAND 81

1932

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H. / LEIPZIG

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT
CORPORATION

111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

JOHNSON REPRINT
COMPANY LIMITED

Berkeley Square House, London, W. 1

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Lessing-Druckerei Wiesbaden

Inhaltsverzeichnis des 81. Bandes.

Heft 1/2. (Ausgegeben im Januar 1932.)

	Seite
<i>Linus Pauling</i> und <i>J. Sherman</i> (Pasadena), Screening Constants for Manyelectron Atoms. The Calculation and Interpretation of X-ray Term Values, and the Calculation of Atomic Scattering Factors. (With 10 figures) . . .	1
<i>Gilbert Greenwood</i> und <i>Diran Tombouliau</i> (Rochester, N. Y.), On Piezoelectricity. (With one figure)	30
<i>Friedrich Buschendorf</i> (Clausthal), Minerogenetische Trachtstudien an jugendlichen Barytbildungen. (Mit 11 Textfiguren und 5 Tafeln)	38
<i>S. Konobejewski</i> und <i>I. Mirer</i> , Die röntgenographische Bestimmung elastischer Spannungen in gebogenen Kristallen. (Mit 18 Textfiguren)	69
<i>W. H. Zachariasen</i> und <i>G. E. Ziegler</i> (Chicago), The Crystal Structure of Anhydrous Sodium Sulfate Na_2SO_4 . (With 2 figures)	92
<i>Ralph W. G. Wyckoff</i> (New York), Some Single Crystal Spectrometric Data on Urea. (With 4 figures)	102
<i>E. Schiebold</i> und <i>G. Seumel</i> , Über die Kristallstruktur von Skapolith. (Mit 2 Textfiguren)	110
<i>Tom. F. W. Barth</i> und <i>E. Posnjak</i> , Silicate structures of the cristobalite type: I. The crystal structure of α -carnegieite ($NaAlSiO_4$).	135
<i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:</i>	
<i>F. Lihl</i> (Wien), Präzisionsbestimmung der Gitterkonstante von As_2O_3 . (Mit 3 Textfiguren)	142
<i>F. Machatschki</i> (Tübingen), Zur Formel des Vesuvian	148
<i>Haakon Brækken</i> (Trondhjem), Zur Kristallstruktur des Quecksilberbromids $HgBr_2$	152
<i>Béla Lengyel</i> (Budapest), Das Achsenverhältnis der Verbindung $Ba(OH)_2 \cdot 3 H_2O$ (Mit 1 Textfigur)	154
<i>Bücherbesprechungen</i>	155
<i>Berichtigung</i>	156
<i>Referate III</i>	353—384
<i>Titel und Inhalt zu Referate III</i>	

Heft 3/4. (Ausgegeben im Februar 1932.)

<i>Harold E. Buckley</i> , The influence of RO_4 and related ions on the habit of potassium sulphate crystals. (With 7 figures and 1 plate)	157
<i>G. Szivessy</i> und <i>A. Dierkesmann</i> (Bonn), Über die Messung des Schwächungsverhältnisses einer schwach absorbierenden Kristallplatte. (Mit 3 Textfiguren)	169
<i>Ernst Baier</i> (Berlin-Charlottenburg), Die Optik der Edelopale. (Mit 19 Textfiguren und 6 Figuren auf 1 Tafel)	183
<i>K. Brückl</i> (München), Über d-Pseudococain-l-Ephedrin-d-tartrat und d-Pseudococain-l-Methylephedrin-d-tartrat. (Mit 3 Textfiguren)	219
<i>F. V. Lenel</i> (Heidelberg), Die Struktur der einfachen Polypeptide des Glycins. (Mit 1 Figur)	224
<i>H. Heesch</i> (Göttingen), Reine Diskontinuums-kristallographie. (Mit 17 Figuren)	230
<i>Georg Kalb</i> (Köln), Die Vizinalerscheinungen auf den Hauptformen der Skolezitkristalle. (Mit 7 Textfiguren)	243
<i>Georg Kalb</i> (Köln), Die Symmetrie der Gismondinkristalle unter Berücksichtigung der Vizinalerscheinungen. (Mit 9 Textfiguren)	248
<i>Otto Zedlitz</i> (Tübingen), Die Kristallstrukturen von Romeit und Schneebergit	253

IV

Inhaltsverzeichnis des einundachtzigsten Bandes

	Seite
<i>H. Tertsch</i> (Wien), Einfache Kohäsionsversuche III. Die (110)-„Spaltung“ am Steinsalz. (Mit 5 Textfiguren)	264
<i>H. Tertsch</i> (Wien), Wie erfolgt der Spaltungsvorgang bei Kristallen? (Mit 3 Textfiguren)	275
<i>Artur March</i> (Innsbruck), Mathematische Theorie der Regelung nach der Korngestalt bei affiner Deformation. (Mit 4 Textfiguren)	285
<i>Bruno Sander</i> (Innsbruck), Zur Kinematik passiver Gefügeregelungen. (Mit 2 Textfiguren)	298
<i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:</i>	
<i>H. Brækken</i> (Trondhjem), Ein Universal-Röntgenapparat für Kristallstrukturuntersuchungen. (Mit 3 Textfiguren)	309
<i>E. Herlinger</i> (Berlin-Charlottenburg), Zur Ableitung der möglichen Formen der 32 Kristallklassen	313
<i>W. F. de Jong</i> (Delft), Die Kristallstruktur der regulären Na-W-Bronzen	314
<i>K. Herrmann</i> (Berlin), Bemerkung zu der Arbeit „The Crystal Structure of Potassium Chromate K_2CrO_4 “	315
<i>W. Eißner</i> und <i>Rudolf Brill</i> , Nachtrag zu unserer Arbeit über „Kristallographisch-röntgenographische Untersuchungen am Hexabrombutylen“	316
<i>Fehlerberichtigung zum Strukturbericht</i>	316

Heft 5/6. (Ausgegeben im März 1932.)

<i>K. Herrmann</i> und <i>A. H. Krummacher</i> (Berlin-Charlottenburg), Röntgenuntersuchungen an kristallinen Flüssigkeiten IV. (Mit 6 Textfiguren)	317
<i>Georg Kalb</i> (Köln), Über Vizinalflächen und Vizinalkanten der Kristalle. (Mit 11 Textfiguren)	333
<i>Georg Kalb</i> (Köln), Die Bedeutung der Vizinalerscheinungen für die Kristallmessung. (Mit 5 Textfiguren)	342
<i>S. B. Hendricks</i> , <i>M. E. Jefferson</i> und <i>V. M. Mosley</i> (Washington), The Crystal Structures of some Natural and Synthetic Apatite-Like Substances. (With 3 figures and 1 plate)	352
<i>Tom. F. W. Barth</i> und <i>E. Posnjak</i> , Silicate structures of the cristobalite type: II. The crystal structure of Na_2CaSiO_4	370
<i>Tom. F. W. Barth</i> und <i>E. Posnjak</i> , Silicate structures of the cristobalite type: III. Structural relationship of high-cristobalite, α -carnegieite, and Na_2CaSiO_4	376
<i>Ralph W. G. Wyckoff</i> und <i>Robert B. Corey</i> (New York), The Crystal Structure of Thiourea. (With 4 figures)	386
<i>H. Seifert</i> (Berlin), Über fluorhaltige Sauerstoffverbindungen. I. (Echte Fluor-oxyverbindungen.) (Mit 1 Textfigur)	396
<i>W. Nieuwenkamp</i> und <i>J. M. Bijvoet</i> (Amsterdam), Die Kristallstruktur von Bleifluorchlorid $PbFCl$. (Mit 1 Textfigur)	469
<i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:</i>	
<i>B. Brunowsky</i> (Leningrad), Ein wasserdichter Verschuß für stark hygroskopische Salze, die nach der Drehkristallmethode untersucht werden. (Mit 3 Textfiguren)	475
<i>Bücherbesprechungen</i>	478
<i>Berichtigung</i>	479
<i>Autorenregister Band 81</i>	
<i>Sachregister Band 81</i>	
<i>Referate IV</i>	R. 1—48

Screening Constants for Many-electron Atoms. The Calculation and Interpretation of X-ray Term Values, and the Calculation of Atomic Scattering Factors.

By

Linus Pauling and J. Sherman in Pasadena.

(With 10 figures.)

The problem of the theoretical discussion of the properties of many-electron atoms and ions is a troublesome one, for it involves in every case a decision as to the extent to which rigor and accuracy are to be sacrificed to convenience. An accurate treatment of some properties of light atoms can be carried through. Thus Hylleraas¹⁾ has evaluated the energy of normal helium with great accuracy, and of other states with somewhat less accuracy, and the calculation of the polarizability of helium has also been reported²⁾. But the methods used cannot be extended to heavy atoms because of the labor involved. The Thomas-Fermi³⁾ atom is so simplified that it often does not give sufficient accuracy. Hartree's theory of the selfconsistent field⁴⁾ gives the best values we have for electron distributions in heavy atoms; but this treatment is also very laborious, so that in the four years which have elapsed since it was originated only a few atoms have been treated, and, moreover, the discussion of every new property requires carrying out numerical or graphical calculations.

Moseley⁵⁾, in his paper on the high-frequency spectra of the elements, expressed the frequencies of the *K*-lines which he had measured by the approximate equation

$$\nu = \frac{3}{4} R (Z - 1)^2 = (Z - 1)^2 R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right).$$

1) E. A. Hylleraas, *Z. Physik* **54**, 347. 1930; **65**, 209. 1930.

2) H. R. Hassé, *Pr. Cambridge Phil. Soc.* **26**, 542. 1930; J. C. Slater and J. G. Kirkwood, *Physic. Rev.* **37**, 682. 1931.

3) L. H. Thomas, *Pr. Cambridge Phil. Soc.* **23**, 542. 1927; E. Fermi, *Z. Physik* **48**, 73. 1928.

4) D. R. Hartree, *Pr. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89, 111. 1928.

5) H. G. J. Moseley, *Phil. Mag.* **26**, 1024. 1913.

In this equation, closely resembling the equation giving the frequencies of spectral lines of hydrogen-like atoms, the presence in the atom of electrons other than the emitting electron is taken into account by the use of a screening constant, here given the value 1. In further developing the theory of X-ray spectra Sommerfeld made continued use of the same procedure. He showed that the separations of the spin doublets were very well represented by his relativistic fine-structure equation for hydrogen-like atoms when suitable screening constants σ_2 , independent of the atomic number, were introduced, and also pointed out that the main energy term could be similarly expressed, although the corresponding screening constants are not independent of the atomic number. A similar procedure was applied in the optical region with great success by Millikan and Bowen in their study of stripped atom spectra.

The simplicity of the calculation of the value of a physical property of a many-electron atom by this method is a strong argument in its favor. The theoretical discussion of most atomic phenomena is usually carried through first for hydrogen-like atoms, and often it is very difficult to extend the equations rigorously to atoms containing more than one electron. It would be pleasant if we could construct a single set of screening constants which on introduction in the appropriate hydrogen-like equation would deliver approximately correct values for any physical property of a many-electron atom. This possibility was eliminated, however, by Sommerfeld's early discovery¹⁾ that different screening constants must be used for different properties.

Five years ago one of us developed an approximate method for calculating screening constants, which was found to give values of the spin-doublet screening constant σ_2 in quite good agreement with those observed²⁾. This led to the application of the same treatment in the discussion of other physical properties, the mole refraction, diamagnetic susceptibility, and sizes of a large number of atoms and ions³⁾. It was found that the calculated screening constants for *K* and *L* electrons agreed well with experiment, but that for the succeeding shells there were increasingly large discrepancies arising from the approximations introduced in the theory. Of much greater importance than the calculation of individual screening constants was the discovery of a simple relation among the screening constants for various physical properties. This makes possible the construction of a single set of standard screening con-

1) A. Sommerfeld, *Ann. Physik* **51**, 125. 1916.

2) Linus Pauling, *Z. Physik* **40**, 344. 1926.

3) Linus Pauling, *Pr. Roy. Soc. (A)* **114**, 181. 1927.

stants, from which there can be easily obtained screening constants suitable for the discussion of any physical property of a large class, namely, those properties dependent mainly on the behaviour of the electrons in the outer parts of their orbits. In the following sections there is described such a standard set, obtained partially from theory, but mainly from empirical mole-refraction values and X-ray term values. It is shown that these constants lead to the complete interpretation of X-ray term values and optical ionization potentials. It is also found empirically that screening constants for an electron in a penetrating orbit are independent of the atomic number Z only as long as Z is so small as not to produce a large spin-relativity perturbation of the orbits of the electrons in the penetrated shells. The subsequent increase in their values is explained as resulting from the spin-relativity perturbation. In illustration of the use of the screening constants, a complete set of F -values, atomic scattering factors for X-rays, for atoms and ions is calculated with their aid.

There has recently been a recrudescence of interest in screening constants. Guillemin, Zener, and Eckart¹⁾ have applied variation methods to the wave equation to obtain approximate eigenfunctions for light atoms, in which screening constants occur as parameters, and Slater²⁾ has suggested an empirical set of screening constants to be used in calculating various physical properties.

The Derivation of the Screening Constants.

The first set of screening constants was obtained from the discussion of the motion of an electron in the field of the nucleus and its surrounding electron shells, idealized as electrical charges uniformly distributed over spherical surfaces of suitably chosen radii. This idealization of electron shells was first used by Schrödinger³⁾, and later by Heisenberg⁴⁾ and Unsöld⁵⁾, who pointed out that it is justified to a considerable extent by the quantum mechanics. The radius of a shell of electrons with principal quantum number n_i is taken as

1) V. Guillemin and C. Zener, *Z. Physik* **61**, 199. 1930; C. Zener, *Physic. Rev.* **36**, 50. 1930; C. Eckart, *ibid.* **36**, 878. 1930.

2) J. C. Slater, *ibid.* **36**, 57. 1930.

3) E. Schrödinger, *Z. Physik* **4**, 347. 1921.

4) W. Heisenberg, *Z. Physik* **39**, 499. 1926.

5) A. Unsöld, *Ann. Physik* **82**, 355. 1927.

$$\bar{r} = \int r \Psi \Psi^* d\tau = \gamma_i \frac{a_0 n_i^2}{Z} \quad (1)$$

$$\text{with} \quad \gamma_i = 1 + \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{l_i(l_i + 1)}{n_i^2} \right\}. \quad (2)$$

According to the old quantum theory, the orbit of an electron moving in such a field consists of a number of elliptical segments. Each segment can be characterized by a segmentary quantum number n_i , in addition to the azimuthal quantum number k , which is the same for all segments. In all cases it is found that about half of the entire orbit lies in the outermost (j^{th}) region.

Now many physical properties depend mainly on the behaviour of the electron in the outer part of its orbit. As an example we may mention the mole refraction or polarizability of an atom, which arises from deformation of the orbit in an external field. This deformation is greatest where the ratio of external field strength to atomic field strength is greatest; that is, in the outer part of the orbit. Let us consider such a property which for hydrogen-like atoms is found to vary with $n^r Z^{-t}$. Then a screening constant for this property would be such that

$$\text{const. } n_j^r Z_j^{-t} = \text{const. } n^r (Z - S)^{-t}.$$

It was found on expansion in powers of $\frac{z_i^1}{Z}$, neglecting all terms beyond the first, that

$$S = \sum_i z_i - \frac{r}{t} \sum_i z_i D_i \quad (3)$$

in which D_i , which is called the unit screening defect for an electron in the i^{th} shell, is given by the equation

$$D_i = \frac{1}{\pi} \{ \beta_i u_i + (1 + \beta_i) \varepsilon \sin u_i \} - \beta_i \quad (4)$$

with

$$1 + \varepsilon \cos u_i = \frac{\gamma_i n_i^2}{n^2},$$

and

$$\beta_i = \frac{n^2}{\gamma_i n_i^2} - 1.$$

From equation 3 it is seen that the total screening defect, that is, the difference between the number of screening electrons (those with principal quantum number equal to or less than that of the electron under consideration) and the screening constant, is proportional to $\frac{r}{t}$. For

1) z_i is the number of electrons in the i^{th} shell.

example, for a $1s$ electron screened by another $1s$ electron D_i is equal to 0.406. Now the energy of a penetrating electron is $Rh \frac{z_j^2}{n_j^2} = \frac{Rh(Z - S_E)^2}{n^2}$, so that S_E is given by equation (3) with $\frac{r}{t} = 1$. Hence S_E for a $1s$ electron is 0.594. The mole refraction is dependent essentially on n^6/Z^4 , so that $\frac{r}{t} = 3/2$, and $S_R = 0.394$. The value of \bar{r} , that is, the size of the orbit, varies with n^2/Z , so that S_s , the size screening constant, is equal to 0.188. This shows how great the range of variation of screening constants for various properties is. It is probable that the relation found among the various screening constants holds with considerable accuracy even when the expression found for D_i is no longer accurate.

In the previous publication it was shown that the calculated screening constants for K and L electrons are in good agreement with the observed mole refraction values for helium and neon, so that in these cases the theory may be accepted as accurate. This result is not surprising. The idealization of electron shells as spherical surface charges is a reasonably good one for the inner electrons, as can be seen from their electron distribution functions, and the quantization of the orbit of the penetrating electron by the rules of the old quantum theory with the substitution of $\sqrt{l(l+1)}$ in place of the azimuthal quantum number k is also expected to give results closely approximating those which would be obtained from the quantum mechanics. For M , N , and O electrons the calculated screening constants are found on comparison with experiment to be too small, the error increasing in this order. This probably is due largely to the fact that the spherical-shell model is too strongly idealized for the outer electrons, whose distribution function does not show the rather sharp maximum of the inner shells. Accordingly for these electrons recourse must be made to empirical screening constants in constructing a standard set. The procedure followed is described in the next section.

The Screening Constants and their Use.

In fig. 1 and table I there are given size screening constants (with $\frac{r}{t}$ in equation 3 equal to 2) for all electrons in all neutral atoms. For K and L electrons the values given are the theoretical ones¹). For M , N , and O electrons in atoms with rare-gas configurations the values given are those obtained from the measured mole refraction of argon, krypton,

1) A small numerical error in the values for $2s$ is corrected.

Table I.
Size Screening Constants¹⁾.

		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d	7s
H	1	0																
He	2	0.19																
Li	3		1.25															
B	5			2.50														
Ne	10		3.10	4.57														
Na	11				6.6													
Al	13					8.7												
Ar	18				9.1	10.9												
K	19							13.4										
Ca	20				9.1	10.9		13.9										
Sc	21						14.7											
Zn	30				10.9	13.2	17.7	21.5										
Ga	31								24.4									
Kr	36							24.2	26.6									
Rb	37											30.4						
Sr	38							24.2	26.6			30.8						
Y	39									31.8		31.3						
Cd	48							25.6	28.4	34.0		37.0						
In	49												39.4					
Xe	54											38.8	41.8					
Cs	55														47			
Ba	56											38.8	41.8		47.4			
La	57							25.6	28.4	34.0				48.6	48			
Ce	58										43.0							
Lu	71							29.4	32.8	39.6	49.8	47.8	51.4	59	62			
Hg	80											50	54	62	66			
Tl	81															71.0		
Rn	86														67	72		
—	87																	80
Ac	89																81.0	
U	92	0.19	3.10	4.57	10.9	13.2	17.7	29.4	32.8	39.6	49.8	50	54	62	68	73	82	82.4

and xenon with the use of the calculated s - p separations, as described in the previous paper²⁾. These values are extrapolated to smaller values of Z , for incomplete 8-shells, with the aid of the theoretical values. For 3s, 3p, and 3d in completed 18-shells the values obtained from the mole refraction of Zn^{++} with the calculated separations are retained. For 4s, 4p, 4d and 5s, 5p, 5d in 18-shells it was found from X-ray term

1) Screening constants for an atom not included in the table are to be obtained by linear interpolation. Thus S_s for a 2p electron for C, $Z = 6$, is $2.50 + \frac{1}{5}(4.57 - 2.50) = 2.91$. 2) See note 3, p. 2.

Table Ia.
Electron Configurations of Atoms.

		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d	7s
H	1	1																
He	2	2																
Li	3		1															
B	5		2	1														
Ne	10		2	6														
Na	11				1													
Al	13				2	1												
Ar	18				2	6												
K	19				2	6		1										
Ca	20				2	6		2										
Sc	21				2	6	1	2										
Zn	30				2	6	10	2										
Ga	31							2	1									
Kr	36							2	6									
Rb	37							2	6			1						
Sr	38							2	6			2						
Y	39							2	6	1		2						
Cd	48							2	6	10		2						
In	49							2	6	10		2	1					
Xe	54							2	6	10		2	6					
Cs	55							2	6	10		2	6		1			
Ba	56							2	6	10		2	6		2			
La	57							2	6	10		2	6	1	2			
Ce	58							2	6	10	1	2	6	1	2			
Lu	71							2	6	10	14	2	6	1	2			
Hg	80											2	6	10	2			
Tl	81														2	1		
Rn	86														2	6		
—	87														2	6		1
Ra	88														2	6		2
Ac	89														2	6	1	2
U	92	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	4	2

values (next section) that the calculated separations were somewhat too small, and so revised values are used, which, however, are in pretty good agreement with the observed mole refractions of 18-shell ions. The values given for 4s, 4p, 4d, and 4f in the completed shell are from X-ray term values, while those for 6s, 6p, 6d, and 7s are estimated. The electron configurations assumed (which differ slightly in some cases from those for the normal states of the neutral atoms) are given in table Ia.

The screening constants for neutral atoms are constant so long as no additional screening electrons are introduced, as is strikingly shown by the energy screening constant for X-ray term values. But this con-

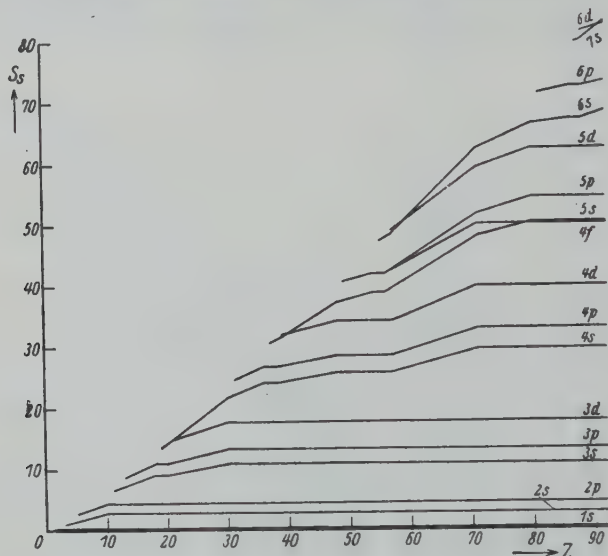


Fig. 1. Size screening constants S_s as functions of the atomic number Z .

stancy results in part from contributions of external electrons. It was found in the discussion of mole refraction of 8-shell atoms and ions that in an iso-electronic sequence the screening constant is in general a function of the atomic number, so that it can be written

$$S = S_0 - (Z - Z_0)\Delta S \quad (5)$$

in which S_0 is the value for the neutral atom with this configuration (and the atomic number Z_0), and ΔS has the values given in table II (for the size screening constant). This expression is to be

Table II.
The Size Screening Constant Correction for Ions.

Ion-type	Shell	Z_0		Ion-type	Z_0	Shell	
Ne	L	10	0.00				
Ar	M	18	0.07	Cu ⁺	28	M	0.07
Kr	N	36	0.25	Ag ⁺	46	N	0.30
Xe	O	54	0.50	Au ⁺	78	O	0.60
Rn	P	86	0.60				

used in obtaining screening constants for the outer electrons in ions. It is evident that it cannot hold when $Z - Z_0$ becomes very large, but is probably valid for actually occurring ions.

From this set of standard size screening constants it is possible to obtain screening constants for any atom or ion for any property dependent mainly on the behaviour of the electrons in the outer parts of their orbits. The constants can probably be trusted to be accurate to within about 10% of the quantum defect, for example, S_i values for M levels to within ± 1 . In case that empirical data are available for some atoms or ions of a sequence it is well to use them to correct the screening constants.

Ionization Potentials and X-ray Term Values.

The energy of removal of an electron from an atom can be expressed in two ways by means of screening constants, either by taking the difference of $\sum_{i=1}^n \frac{(Z - S_i)^2}{n_i^2}$ for the neutral atom and $\sum_{i=1}^{n-1} \frac{(Z - S_i)^2}{n_i^2}$ for the ion, or by simply writing $I = \frac{(Z - S_E)^2}{n^2}$. The first of these methods, involving more arbitrary parameters, can be made more accurate, and, indeed, it seems in general to provide somewhat better values for the energy of removal of outer electrons than the second method. The two treatments give the same result for inner electrons, and for outer electrons in highly charged ions, in which cases the energy of rearrangement of the remaining electrons is negligible.

The energy of removal of an outer electron in a penetrating orbit is found with our treatment to be

$$I = \frac{(Z - S_E)^2}{n^2} \quad (6)$$

in Rydberg units of 13.53 Volt-electrons, in which S_E is given by equation 3 with $\frac{r}{t} = 1$. In table III there are given the experimental values of S_E for the removal of L electrons for various electron configurations of the atoms from Li to Si , together with the calculated values of S_E . Values of $Z - S_E$ are also plotted in figure 2. It is seen that in almost every sequence the empirical values approach the theoretical one asymptotically. This is strikingly shown by the six lithium-like ions and the five neon-like ions. Furthermore, for initial configurations with from one to five L electrons the empirical values are all in good agreement with the theoretical Moseley straight lines, but for more electrons there is pronounced deviation

Table III.
Values of the Energy Screening Constant S_E from Ionization Potentials.

Type of Ionization	Atom												Theoretical Values of S_E
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	
2s from $1s^2 2s$	1.740	1.684	1.658	1.644	1.637	1.633							1.626
2s from $1s^2 2s^2$		2.323	2.327	2.334									2.319
2p from $1s^2 2s^2 2p$			3.43	3.32	3.26	3.23							3.244
2p from $1s^2 2s^2 2p^2$				4.17	4.04	3.97							3.952
2p from $1s^2 2s^2 2p^3$					4.93	4.78							4.660
2p from $1s^2 2s^2 2p^4$						6.00	5.91						5.368
2p from $1s^2 2s^2 2p^5$							6.76	6.52					6.076
2p from $1s^2 2s^2 2p^6$								7.48	7.27	7.10	7.00	6.92	6.784

except for large Z . This deviation is to be attributed to the effect of the resultant spin as determined by Pauli's principle; when one electron is removed from a configuration with more than five L electrons, the multiplicity is increased instead of decreased.

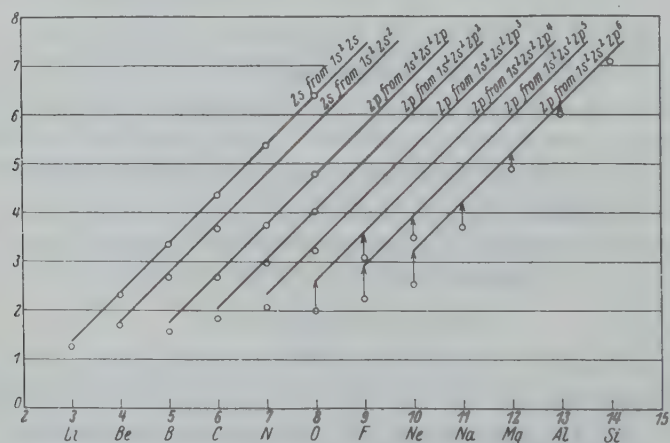


Fig. 2. Moseley diagrams for the energy of removal of an outer 2s or 2p electron. The straight lines give the theoretical values for large Z , the circles experimental values.

It has been shown¹⁾ that a similar treatment can be applied in the interpretation of X-ray term values by correcting for external screening with the aid of size screening constants. After correcting for the spin

1) L. Pauling and S. Goudsmit, "The Structure of Line Spectra". McGraw-Hill Book Co., New York, 1930, pp. 187—191.

and relativity effects, the energy of removal of an inner electron from an atom may be written as

$$W = \frac{Rhc(Z - \sigma_1)^2}{n^2} = \frac{Rhc(Z - \sigma_0)^2}{n^2} - \sum_i \frac{z_i e^2}{\varrho_i a_0}, \quad (7)$$

in which σ_0 is equal to the energy screening constant S_E and the indicated summation is over the outer shells of electrons, each involving z_i electrons at an average distance from the nucleus of $\varrho_i a_0$. The customarily tabulated screening constant σ_1 is related to σ_0 by the equation

$$(Z - \sigma_1)^2 = (Z - \sigma_0)^2 - 2n^2 \sum_i \frac{z_i}{\varrho_i}. \quad (8)$$

$\varrho_i a_0$ is to be chosen in such a way as to give the right average value to $\frac{1}{r_i}$; that is

$$\frac{1}{\varrho_i a_0} = \left(\frac{1}{r_i} \right).$$

For hydrogen-like states we have

$$\left(\frac{1}{r} \right) = \frac{Z}{a_0 n^2},$$

so that from equation (3) we must place

$$\varrho_i = \frac{n_i^2}{Z - S_{s_i}}, \quad (9)$$

in which S_{s_i} is the size screening constant. Using the values of S_s given earlier, it was shown that the correction for external screening converts the empirical values of σ_1 which vary rapidly with Z into values of σ_0 which are effectively independent of Z .

But the relation between S_E and S_s given by equation (3) makes it possible to evaluate a complete set of screening constants from X-ray and optical term values alone. In view of the accuracy with which these term values can be measured and the completeness of the information they provide relative to all the electrons in all atoms, this method of obtaining screening constants must be considered as particularly valuable. The method of deriving the set is the following, illustrated with xenon. From the ionization potentials values of S_E for $5s$ and $5p$ are calculated by equation (6), and from them values of S_s . These are used in calculating $S_E (= \sigma_0)$ for $4s$, $4p$, and $4d$ from the empirical values of σ_1 given by the X-ray data for the N levels, using equations (8) and (9). The process is then repeated for the M , L , and K shells successively.

This treatment has not been systematically applied in constructing table I because of the lack of completeness of the X-ray term tables. It was accordingly necessary to assume a set of screening constants and test it by subsequent comparison of assumed and empirical S_E values. The empirical values of σ_1 are given in a figure on p. 460 of Sommerfeld's "Atombau und Spektrallinien," 4th edition. Their behaviour with changing Z is such as to make it absurd to call them screening constants. When the correction for external screening is made with the S_s values of table I,

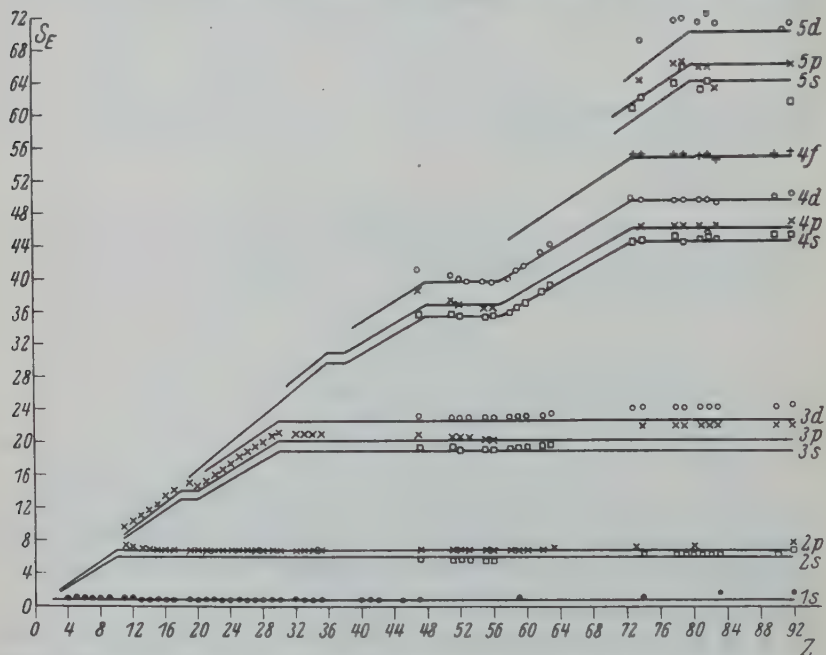


Fig. 3. Energy screening constants S_E as functions of the atomic number Z , compared with σ_0 values calculated from X-ray term values.

there result values of σ_0 which are practically independent of Z except when additional electrons are being introduced into inner shells. These σ_0 values are, moreover, in excellent general agreement with the S_E values obtained from table I by the use of equation (3), as is seen from figure 3.

In this calculation use was made of the reduced X-ray term values given by Wentzel¹⁾ for elements above silver, and of the K , L , and M term values for light elements given by Mukherjee and Ray²⁾, corrected

1) G. Wentzel, Z. Physik 16, 46. 1923.

2) B. C. Mukherjee and B. B. Ray, Z. Physik 57, 345. 1929.

for fine structure with the use of the Sommerfeld equation. For K levels the fine-structure correction was made by inserting the value $\sigma_2 = 0.167$ in the expanded equation, using three terms for the heavier atoms.

It will be noticed from figure 3 and figure 4, in which σ_0 values for the $1s$ level are shown on a larger scale, that the σ_0 values agree well with S_E for light elements, but show an increasing deviation as the atomic number increases. This trend is found to be such that $\sigma_0 - S_E$ increases approximately with Z^3 or Z^4 . This suggests at once that the spin-relativity correction has not been properly made; but on investigation it is found that this correction cannot be in error by an amount large enough to

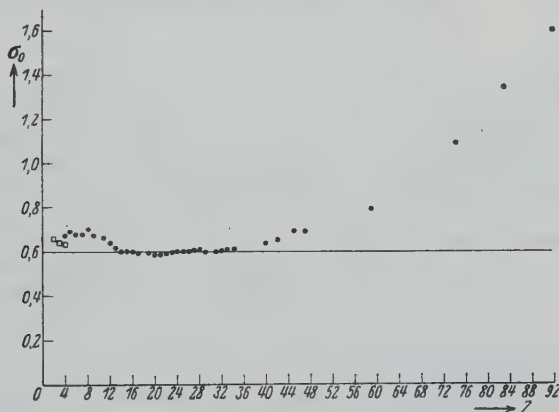


Fig. 4. Experimental σ_0 values. The circles are obtained from X-ray term values corrected for the spin-relativity effect and external screening, the squares from optical ionization potentials.

eliminate the trend in σ_0 . Nor can the trend be due to error in the external screening correction, for even replacing the size screening constant S_s by the fine-structure screening constant σ_2 , which is necessarily a safe lower limit for it, does not suffice to remove the trend. The explanation of the phenomenon is provided by the spin-relativity perturbations of the electron orbits, which cause all screening constants to be constants only for small values of Z , and then to increase with Z . The spin-relativity effect is for all electrons largest in the neighbourhood of the nucleus. As a result of this effect we expect an unusually large increase of the electron-density function $\psi\psi^*$ in the neighbourhood of the nucleus as Z increases, producing an extra ball of electricity near the nucleus, and hence increasing the screening constants for all electrons by about the same amount; and this increase should vary with Z^4 . This expectation is

substantiated by the calculation of the electron distributions for $1s$ and $2s$ electrons according to Dirac's theory of the electron, using

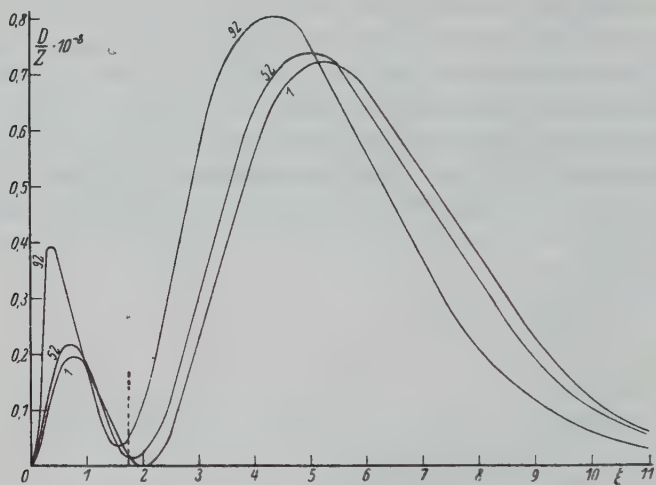


Fig. 5. The electron distribution function for a Dirac $2s$ electron in atoms with the indicated atomic numbers. The vertical broken line shows the position of \bar{r} for a $1s$ electron.

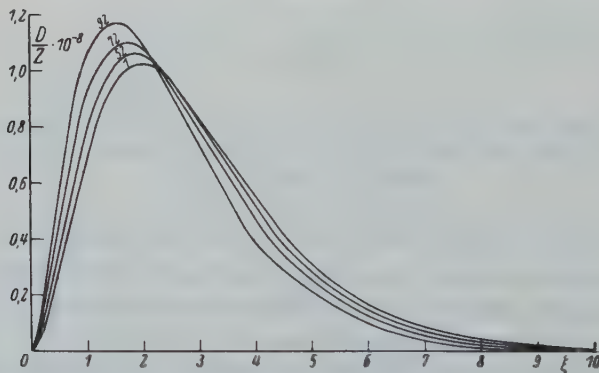


Fig. 6. The electron distribution function for a Dirac $1s$ electron in atoms with the indicated atomic numbers.

Gordon's complete solution¹⁾ of Dirac's equations. It is seen from figures 5 and 6 that the spin-relativity effect brings the electrons closer to the nucleus. The effect is particularly pronounced for $2s$ electrons,

1) W. Gordon, Z. Physik 48, 11. 1928. We are indebted to Mr. Sidney Weinbaum for the construction of figures 5 and 6.

in which case the small ball of electricity included within the first node of Schrödinger's eigenfunction is increased by about one-twentieth of an electron for $Z = 92$. This increase lies within the mean radius for $1s$ electrons, and so should be effective in increasing the $1s$ screening constants. It is probable that a similar and only slightly smaller concentration near the nucleus is shown also by the electrons in outer shells, so that the aggregate increase in the screening constant for $1s$ electrons may well reach the value 1 found empirically (increase from 0.6 to 1.6 for uranium). The effect should not be so pronounced for outer orbits, since these are already completely screened by certain inner shells, whose further concentration can have no influence.

This increase should be observed for all screening constants, and in particular for the Sommerfeld fine-structure screening constants. The constancy of s reported for the L -doublet throughout the periodic system ($s = 3.50 \pm 0.08$ from $Z = 41$ to $Z = 92$, Sommerfeld, "Atom-bau" pp. 447, 462) seems to contradict this. But actually this constancy proves the point. For s has been calculated with the complete formula,

$$\Delta\nu = R \left\{ \frac{\alpha^2 (Z - \sigma_2)^4}{2^4} + \frac{5\alpha^4 (Z - \sigma_3)^6}{2^7} + \frac{53\alpha^6 (Z - \sigma_4)^8}{2^{11}} + \dots \right\}, \quad (10)$$

by giving $\sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \dots$ the same value s . But $\sigma_3, \sigma_4, \dots$ which should have such values as to make $(Z - \sigma_3)^6$ equal to the mean value of $Z_{\text{effective}}^6$, are necessarily smaller than σ_2 , since with increasing exponent the maximum values of $Z_{\text{effective}}$ become increasingly important. These higher terms are of considerable significance; for uranium $\frac{\Delta\nu_L}{R}$ is equal to 278,

of which 75 is due to the higher terms. Accordingly Sommerfeld's values of s are actually mean values of σ_2 and $\sigma_3, \sigma_4, \dots$, all of which are smaller than σ_2 , and so decrease the mean. The values $\sigma_0 = 6.79$ and $\sigma_2 = 3.50$ suggest that $\sigma_3, \sigma_4, \dots$ are probably of the order of magnitude of 2. Assuming this value for uranium, it is found that the doublet separation leads to $\sigma_2 = 4.4$ instead of 3.5. Hence σ_2 also shows the spin-relativity increase, and the constancy of Sommerfeld's s is to be attributed to the fortuitous cancellation of this increase by the decrease produced by the inclusion in s of contributions by the smaller constants.

It is worthy of mention that the screening constants of table I and all those which can be derived from them satisfy an interval relation similar to that suggested for s by Sommerfeld; for a given total quantum number the intervals $s-p$, $p-d$, and $d-f$ are in the ratios 1:2:3.

This relation is supported by the X-ray data as well as the theoretical calculations¹).

F-Values for Hydrogen-like Eigenfunctions.

The scattering power of an electron distribution ϱ for the effective interplanar distance D given by the equation

$$\lambda = 2 D \sin \Theta \quad (11)$$

$$\text{or} \quad D = \frac{d_{hkl}}{n} \quad (12)$$

$$\text{is} \quad F = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \varrho e^{2\pi i \frac{r}{D} \cos \Theta} r^2 dr \sin \Theta d\Theta d\Phi, \quad (13)$$

in which r , Θ , and Φ are polar coordinates. We wish to evaluate F when ϱ is the electron distribution corresponding to the Schrödinger eigenfunctions for a hydrogen-like atom: i. e., for

$$\varrho_{nlm} = \Psi_{nlm} \Psi_{nlm}^* \quad (14)$$

Instead of evaluating F_{nlm} for the individual eigenfunctions, let us average over the eigenfunctions corresponding to a subgroup; namely, over the $2l+1$ states with given n and l , and with $m = -l, -l+1, \dots, l-1, +l$. Since $\sum_m \Psi_{nlm} \Psi_{nlm}^*$ is independent of Θ and Φ , the electron distribution for a completed subgroup has spherical symmetry. With $\varrho = \varrho(r)$, equation (13) can at once be integrated over Φ and Θ , giving

$$F_{nl} = 2 D \int_0^\infty \varrho_{nl}(r) \sin \frac{2\pi r}{D} r dr. \quad (15)$$

The averaged squared eigenfunction for a completed subgroup is

$$[\bar{\Psi}_{nl}(r)]^2 = \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^{+l} \Psi_{nlm}(r, \Theta, \Phi) \Psi_{nlm}^*(r, \Theta, \Phi), \quad (16)$$

1) It may be mentioned that the neglect to take such an interval relation into consideration is the most pronounced defect of Slater's empirical set of screening constants (just as the arbitrary equating of the corresponding constant δ for $2s$ and $2p$ eigenfunctions is the most unsatisfactory part of Zener's variation treatment of the wave equation for light atoms). Thus Slater's screening constants for $3s$, $3p$, and $3d$ for an atom with completed K , L , and M shells are 11.6, 11.6, and 18, which may be compared with our values of 10.9, 13.2, and 17.7; the corresponding interval ratios $p-s$, $d-p$ are 0:6.4 and 2.3:4.5. The effects of this unsatisfactory treatment of the spd sequence can be observed throughout Slater's discussion of applications of his screening constants.

with the value

$$\bar{\Psi}_{nl}(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left\{ \frac{(2\gamma)^{l+1}}{(n+l)!} \left(\frac{\gamma(n-l-1)!}{n(n+l)!} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} e^{-\gamma r} r^l L_{n+l}^{2l+1}(2\gamma r), \quad (17)$$

in which

$$\gamma = \frac{4\pi^2 \mu e^2 Z}{n^2 \hbar^2} = \frac{Z}{na_0}, \quad (18)$$

with $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$. The symbols are the customary ones (μ mass of electron, etc.).

$L_{n+l}^{2l+1}(2\gamma r)$ is an associated Laguerre polynomial, defined by the identity¹⁾

$$\sum_{\beta=0}^{\infty} \frac{L_{\alpha+\beta}^{\alpha}(\xi)}{(\alpha+\beta)!} u^{\beta} \equiv (-)^{\alpha} \frac{e^{\frac{-\xi u}{1-u}}}{(1-u)^{\alpha+1}}. \quad (19)$$

We are interested in integrating equation (15) with $\varrho_{nl}(r) = [\bar{\Psi}_{nl}(r)]^2$. It is convenient, however, to consider a more general class of integrals, in which

$$\varrho(r) = \varrho_{n_1 n_2 l}(r) = \bar{\Psi}_{n_1 l}(r) \bar{\Psi}_{n_2 l}(r). \quad (20)$$

Substituting this in equation (15), we obtain

$$F_{n_1 n_2 l} = \frac{D^{\frac{1}{2}}}{2} \left\{ (2\gamma_1)^{l+1} \left(\frac{\gamma_1(n_1-l-1)!}{n_1(n_1+l)!} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} \left\{ (2\gamma_2)^{l+1} \left(\frac{\gamma_2(n_2-l-1)!}{n_2(n_2+l)!} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} I_{n_1 n_2 l}(D), \quad (21)$$

in which γ_1 and γ_2 are given by equation (18) with $n = n_1$ and n_2 respectively, and $I_{n_1 n_2 l}(D)$ is the integral

$$I_{n_1 n_2 l}(D) = \int_0^{\infty} e^{-(r_1+r_2)r} \frac{L_{n_1+l}^{2l+1}(2\gamma_1 r)}{(n_1+l)!} \frac{L_{n_2+l}^{2l+1}(2\gamma_2 r)}{(n_2+l)!} J_{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi r}{D} \right) r^{2l+\frac{3}{2}} dr. \quad (22)$$

In deriving this expression the factor $\sin \frac{2\pi r}{D}$ has been converted into a Bessel function of order $\frac{1}{2}$ by the known relation

$$\sin x = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} J_{\frac{1}{2}}(x). \quad (23)$$

In order to evaluate the integrals $I_{n_1 n_2 l}(D)$ let us consider a function G defined by the identity

$$G = G_l(D, u, v) = \sum_{n_1=l+1}^{\infty} \sum_{n_2=l+1}^{\infty} I_{n_1 n_2 l}(D) u^{n_1-l-1} v^{n_2-l-1} \quad (24)$$

4) E. Schrödinger, Ann. Physik 80, 484. 1926.

G is then a generating function for these integrals, which occur as coefficients in its expansion in powers of u and v ; and it can be evaluated with the use of the generating function for the associated Laguerre polynomials, given in equation (19). Thus we have

$$G = \int_0^\infty e^{-(\gamma_1 + \gamma_2)r} \sum_{n_1=l+1}^\infty \frac{L_{n_1+l}^{2l+1}(2\gamma_1 r)}{(n_1+l)!} u^{n_1-l-1} \sum_{n_2=l+1}^\infty \frac{L_{n_2+l}^{2l+1}(2\gamma_2 r)}{(n_2+l)!} v^{n_2-l-1} \\ \cdot J_{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi r}{D} \right) r^{2l+\frac{3}{2}} dr = \int_0^\infty e^{-(\gamma_1 + \gamma_2)r} \frac{(-)^{2l+1} e^{\frac{-2\gamma_1 r u}{1-u}}}{(1-u)^{2l+2}} \frac{(-)^{2l+1} e^{\frac{-2\gamma_2 r v}{1-v}}}{(1-v)^{2l+2}} \\ J_{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi r}{D} \right) r^{2l+\frac{3}{2}} dr, \quad (25)$$

or, introducing the new variable

$$\zeta = \frac{Z}{a_0} r, \quad (26)$$

$$G = [(1-u)(1-v)]^{-2l-2} \left(\frac{a_0}{Z} \right)^{2l+\frac{5}{2}} \int_0^\infty e^{-\zeta \left[\frac{1}{n_1} \left(\frac{1+u}{1-u} \right) + \frac{1}{n_2} \left(\frac{1+v}{1-v} \right) \right]} \\ J_{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi a_0}{ZD} \zeta \right) \zeta^{2l+\frac{3}{2}} d\zeta. \quad (27)$$

This last integral is a special case of a more general integral which has before been found useful in quantum mechanical problems¹). It was shown by Hankel and Gegenbauer that

$$\int_0^\infty e^{-a\zeta} J_\nu(z\zeta) \zeta^{\mu-1} d\zeta = \frac{\left(\frac{z}{2a} \right)^\nu \Gamma(\mu + \nu)}{a^\mu \Gamma(\nu + 1)} \\ F \left(\frac{\mu + \nu}{2}, \frac{\mu + \nu + 1}{2}; \nu + 1; -\frac{z^2}{a^2} \right), \quad (28)$$

where F denotes the hypergeometric function. Putting

$$a = \frac{1}{n_1} \left(\frac{1+u}{1-u} \right) + \frac{1}{n_2} \left(\frac{1+v}{1-v} \right), \quad \nu = \frac{1}{2}, \quad z = \frac{2\pi a_0}{ZD}, \quad \text{and} \quad \mu = 2l + \frac{5}{2},$$

this gives

$$G = [(1-u)(1-v)]^{-2l-2} \left(\frac{a_0}{Z} \right)^{2l+\frac{5}{2}} \frac{z^{\frac{1}{2}} \Gamma(2l+3)}{2^{\frac{1}{2}} \Gamma(\frac{3}{2}) a^{2l+3}} F \left(l + \frac{3}{2}, l+2; \frac{3}{2}; -\frac{z^2}{a^2} \right) \quad (29)$$

1) B. Podolsky and Linus Pauling, Physic. Rev. **34**, 409, 1929.

the abbreviations z and a being retained for convenience. The hypergeometric series can be evaluated by the following method

$$F\left(l + \frac{3}{2}, l + 2; \frac{3}{2}; \frac{-z^2}{a^2}\right) = 1 - \frac{(l + \frac{3}{2})(l + 2)}{1 \cdot \frac{3}{2}} \frac{z^2}{a^2} + \frac{(l + \frac{3}{2})(l + \frac{5}{2})(l + 2)(l + 3)}{1 \cdot 2 \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2}} \frac{z^4}{a^4} + \dots$$

$$= \sum_{t=0,2,4}^{\infty} \frac{(2l+2+t)!}{(2l+2)!(t+1)!} \left(\frac{iz}{a}\right)^t$$

$$= \left(\frac{a}{iz}\right) \sum_{k=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{(2l+2+k-1)!}{(2l+2)!k!} \left(\frac{iz}{a}\right)^k \quad (30)$$

Now the series given consists of just the alternate terms (the imaginary terms) in the expansion of $\left(1 - \frac{iz}{a}\right)^{-2l-2}$. Hence we write

$$F\left(l + \frac{3}{2}, l + 2; \frac{3}{2}; \frac{-z^2}{a^2}\right) = \frac{a}{z} \Im \left[\left(1 - \frac{iz}{a}\right)^{-2l-2} \right], \quad (31)$$

in which the symbol \Im means that only the imaginary part of the expression which follows it is to be retained. This leads to

$$G = \frac{D^{\frac{1}{2}} (2l+1)!}{\pi} \left(\frac{a_0}{Z}\right)^{2l+2} \Im \left[\left(\frac{(1+u)(1-v)}{n_1} + \frac{(1-u)(1+v)}{n_2} - iz(1-u)(1-v) \right)^{-2l-2} \right]. \quad (32)$$

The problem is now solved. To find the F -value for the electron distribution of equation (20) with given n_1 , n_2 , and l , it is necessary to expand the bracketed expression in equation (32), to collect the imaginary terms, and multiply the coefficient of $u^{n_1-l-1} v^{n_2-l-1}$ by the factors given in equations (32) and (21).

The easiest way to obtain the coefficient of $u^{n_1-l-1} v^{n_2-l-1}$ is to differentiate $n_1 - l - 1$ times with respect to u , and $n_2 - l - 1$ times with respect to v . This causes all terms of lower degree in each auxiliary variable to vanish. Then by placing u and v equal to zero all terms of higher degree vanish, and the desired coefficient remains, multiplied by $(n_1 - l - 1)! (n_2 - l - 1)!$.

We are interested in the terms with $n_1 = n_2 = n$. With the introduction of the new variable

$$x = \frac{n\pi a_0}{ZD}, \quad (33)$$

Equations (21) and (32) lead to

$$F_{n,l}(x) = \frac{(2l+1)!}{2n(n+l)!(n-l-1)!} x^{-1} \Im \left[\frac{\partial^{2n-2l-2}}{\partial u^{n-l-1} \partial v^{n-l-1}} \{1 - uv - ix(1-u)(1-v)\}^{-2l-2} \right] \\ u=0, v=0. \quad (34)$$

Carrying out the indicated operations, there is obtained

$$F_{n,l}(x) = \frac{1}{(n-l-1)! 2n(1+x^2)^{2n}} (C_1^{n-l-1} (1+x^2)^{n-l-1} \\ - C_2^{n-l-1} (n+l+1) (1+x^2)^{n-l-2} x^2 \\ + C_3^{n-l-1} (n+l+1) (n+l+2) (1+x^2)^{n-l-3} x^4 \dots \\ \dots + (-1)^{n-l-1} C_{n-l}^{n-l-1} (n+l+1) \dots (2n-1) x^{2(n-l-1)}) \\ \cdot x^{-1} \Im (1+ix)^{2n}, \quad (35)$$

in which the coefficients C_r^{n-l-1} are numbers discussed later. The expression $(1+ix)^{2n}$ can now be expanded into a finite series and its imaginary part taken, with the result

$$x^{-1} \Im (1+ix)^{2n} = \binom{2n}{1} - \binom{2n}{3} x^2 + \binom{2n}{5} x^4 - \binom{2n}{7} x^6 + \dots \\ + (-1)^{n+1} \binom{2n}{2n-1} x^{2n-2}, \quad (36)$$

in which $\binom{2n}{1}$ etc. are binomial coefficients.

We can accordingly write

$$F_{n,l}(x) = \frac{1}{(n-l-1)!} \{ C_1^{n-l-1} (1+x^2)^{n-l-1} \\ - C_2^{n-l-1} (n+l+1) (1+x^2)^{n-l-2} x^2 \\ + C_3^{n-l-1} (n+l+1) (n+l+2) (1+x^2)^{n-l-3} x^4 - \dots \\ \dots (-1)^{n-l-1} C_{n-l}^{n-l-1} (n+l+1) \dots (2n-1) x^{2(n-l-1)} \} F_{n,n-1}(x), \quad (37)$$

in which

$$F_{n,n-1}(x) = \frac{1}{2n(1+x^2)^{2n}} \left\{ \binom{2n}{1} - \binom{2n}{3} x^2 + \dots \right. \\ \left. + (-1)^{n+1} \binom{2n}{2n-1} x^{2n-2} \right\}. \quad (37)$$

A table of binomial coefficients is given below (table IV). The numbers C_r^{n-l-1} , resulting from the successive partial differentiations, are given in table V, which can easily be extended with the use of the recursion formula

$$C_r^{n-l-1} = C_{r-1}^{n-l-2} + (2r-1) C_r^{n-l-2} + r^2 C_{r+1}^{n-l-2} \quad (38)$$

or by the expression

$$C_r^{n-l-1} = \left\{ \frac{(n-l-1)!}{(r-1)!} \right\}^2 \cdot \frac{1}{(n-l-r-1)!}. \quad (39)$$

We are indebted to Professor R. T. Birge of the Physics Department of the University of California for the discovery of the last expression.

Table IV.
Binomial Coefficients $\binom{2n}{\nu}$.

	$\nu = 1$	3	5	7	9	11	13
$2n = 0$	1						
$2n = 2$	2						
$2n = 4$	4	4					
$2n = 6$	6	20	6				
$2n = 8$	8	56	56	8			
$2n = 10$	10	120	252	120	10		
$2n = 12$	12	220	792	792	220	12	
$2n = 14$	14	364	2002	3432	2002	364	14

Table V.
Coefficients C_r^{n-l-1} .

	$r = 1$	2	3	4	5	6	7	8	9
$n-l-1 = 0$	1								
1	1	1							
2	2	4	1						
3	6	18	9	1					
4	24	96	72	16	1				
5	120	600	600	200	25	1			
6	720	4320	5400	2400	450	36	1		
7	5040	35280	52920	29400	7350	882	49	1	
8	40320	322560	564480	376320	117600	18816	1568	64	1

The Calculation of Atomic Scattering Factors.

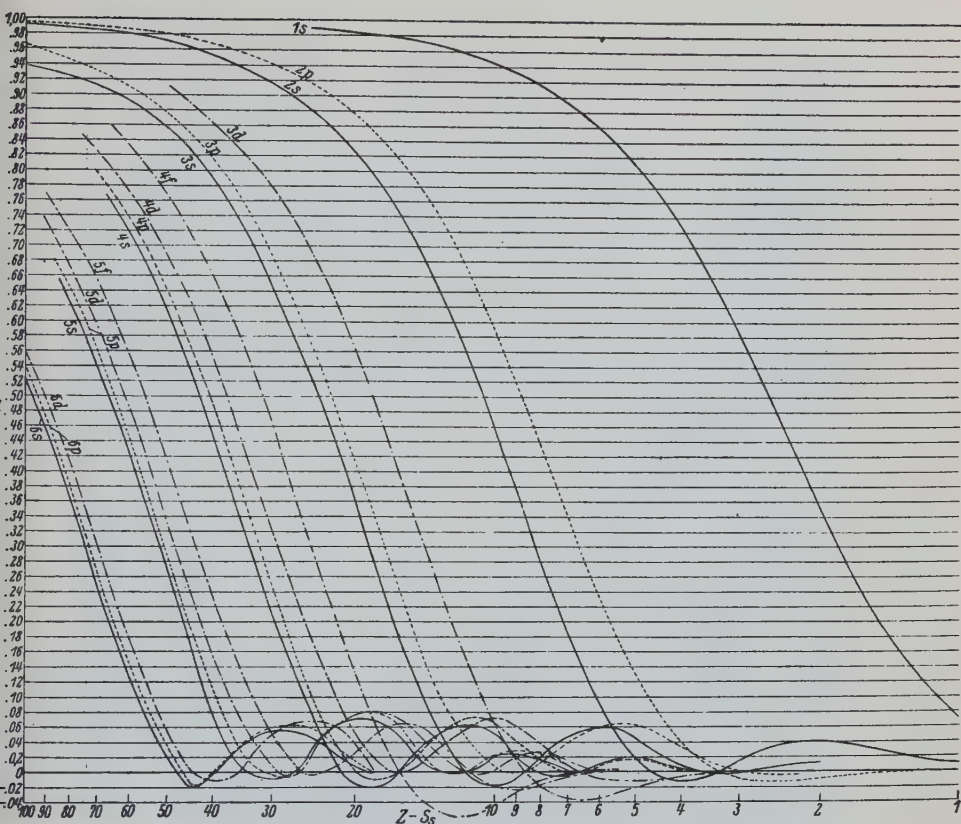
Atomic scattering factors can now be calculated for any atom or ion by introducing in equation (37) the size screening constant for each electron as given in table I and summing over all electrons in the atom. Substitution of numerical values for the quantum numbers n and l in equation (37) gives the individual formulas of table VI. The seventeen functions corresponding to the eigenfunctions occupied in normal atoms were plotted on semi-log paper, with values of F as ordinates and of $\frac{1}{(Z - S_s)D}$ as logarithmic abscissae. This plot is reproduced in figure 7.

An inverse logarithmic scale was also constructed along the horizontal axis.

Table VI.

Formulas for F -values for hydrogen-like eigenfunctions

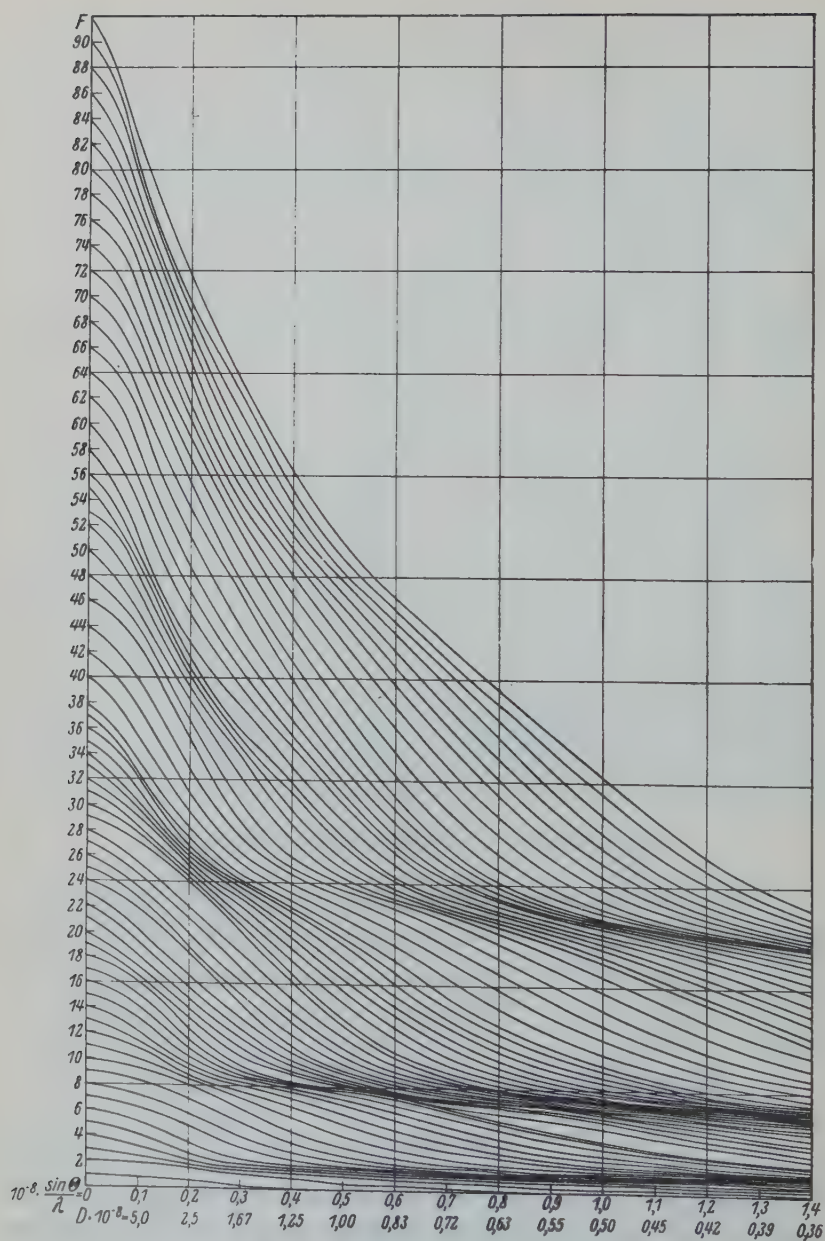
$$\begin{aligned}
 F_{1s} &= \frac{1}{(1+x^2)^2}, \text{ with } x = \frac{n\pi a_0}{(Z-S_s)D} \\
 F_{2p} &= \frac{1-x^2}{(1+x^2)^4}, \quad F_{2s} = (1-2x^2)F_{2p} \\
 F_{3d} &= \frac{(1-3x^2)(3-x^2)}{3(1+x^2)^6}, \quad F_{3p} = (1-4x^2)F_{3d}, \quad F_{3s} = (1-6x^2+3x^4)F_{3d} \\
 F_{4f} &= \frac{(1-x^2)(1-6x^2+x^4)}{(1+x^2)^8}, \quad F_{4d} = (1-6x^2)F_{4f}, \quad F_{4p} = (1-10x^2+10x^4)F_{4f} \\
 F_{4s} &= (1-12x^2+18x^4-4x^6)F_{4f} \\
 F_{5g} &= \frac{(5-60x^2+126x^4-60x^6+5x^8)}{5(1+x^2)^{10}}, \quad F_{5f} = (1-8x^2)F_{5g} \\
 F_{5d} &= (1-14x^2+21x^4)F_{5g} \\
 F_{5p} &= (1-18x^2+45x^4-20x^6)F_{5g} \\
 F_{5s} &= (1-20x^2+60x^4-40x^6+5x^8)F_{5g} \\
 F_{6h} &= \frac{(1-x^2)(3-52x^2+146x^4-52x^6+3x^8)}{3(1+x^2)^{12}} \\
 F_{6d} &= (1-24x^2+84x^4-56x^6)F_{6h} \\
 F_{6p} &= (1-28x^2+126x^4-140x^6+35x^8)F_{6h} \\
 F_{6s} &= (1-30x^2+150x^4-200x^6+75x^8-6x^{10})F_{6h} \\
 F_{7j} &= \frac{(7-182x^2+1001x^4-1716x^6+1001x^8-182x^{10}+7x^{12})}{7(1+x^2)^{14}} \\
 F_{7s} &= (1-42x^2+315x^4-700x^6+525x^8-126x^{10}+7x^{12})F_{7j}
 \end{aligned}$$

Fig. 7. F -values for hydrogen-like eigenfunctions.

With the aid of a movable template reproducing the horizontal scales, the values of F on a given curve for a given value of $Z - S_s$ and a series of values of D or of $\frac{\sin \Theta}{\lambda} = \frac{1}{2D}$ can be read from a single setting of the template, as is seen from the relation

$$\begin{aligned} \log \left(\frac{1}{(Z - S_s) D} \right) &= -\log (Z - S_s) - \log D \\ &= -\log (Z - S_s) + \log \frac{2 \sin \Theta}{\lambda}. \end{aligned} \quad (40)$$

If the template is used as an inverse logarithmic scale, and is set at a given value of $Z - S_s$ on the inverse scale of the graph, then values of D on the template give the abscissae of the corresponding values of $\frac{1}{(Z - S_s) D}$.

Fig. 8. F -values for neutral atoms.

If the template is used as a normal scale, and is set at a given value of $Z - S_s$ on the inverse scale of the graph, then values of $\frac{2 \sin \Theta}{\lambda}$ on the template give the abscissae of the corresponding values of $\frac{1}{(Z - S_s) D}$.

Using the S_s values of table I, values of F for each electron in every atom from hydrogen to strontium and in every atom of even atomic number from strontium to uranium were obtained by this method for $10^8 \frac{\sin \Theta}{\lambda} = 0.0, 0.4, \dots$. Atomic scattering factors were then found by taking the algebraic sum of the F -values for all electrons in the atom. These values are given in table VII, and are shown graphically in figure 8. Values of F similarly calculated for a number of ions are given in table VIII and figure 9.

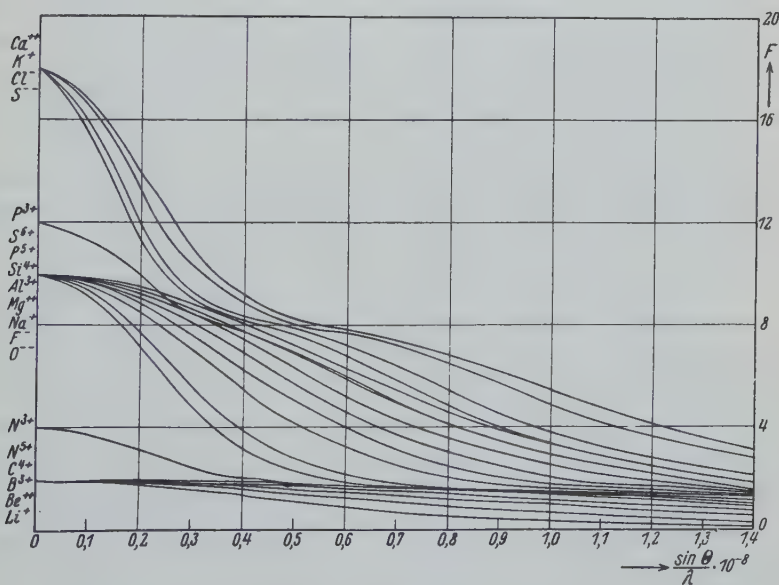


Fig. 9. F -values for ions.

These F -values are not so reliable as those calculated by Hartree's method. On the other hand, they are obtained with much less labor, Hartree's calculations having so far been carried out for only a small number of atoms. In figure 10 F -curves are shown for Li^+ , Na^+ , K^+ , and Rb^+ as obtained by the method described in this paper, by Hartree's method and by the Thomas-Fermi method. It is seen that for all

Table VII. Scattering factors for atoms.

$\frac{\sin \theta}{\lambda} \cdot 10^{-8}$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4
<i>H</i>	1	0.81	0.48	0.25	0.13	0.07	0.04	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>He</i>	2	1.86	1.55	1.17	0.84	0.54	0.40	0.29	0.21	0.15	0.12	0.09	0.07	0.05	0.04
<i>Li</i>	3	2.27	1.77	1.60	1.37	1.13	0.90	0.72	0.55	0.44	0.36	0.29	0.23	0.19	0.13
<i>Be</i>	4	3.19	2.10	1.73	1.61	1.48	1.31	1.13	0.94	0.82	0.68	0.57	0.48	0.41	0.34
<i>B</i>	5	4.16	2.73	1.96	1.69	1.59	1.49	1.39	1.26	1.11	0.97	0.87	0.75	0.65	0.57
<i>C</i>	6	5.21	3.62	2.42	1.86	1.66	1.57	1.51	1.42	1.32	1.21	1.10	0.99	0.89	0.79
<i>N</i>	7	6.32	4.76	3.26	2.33	1.86	1.65	1.55	1.50	1.43	1.36	1.27	1.17	1.09	0.99
<i>O</i>	8	7.36	5.82	4.14	2.90	2.19	1.80	1.63	1.54	1.49	1.44	1.38	1.31	1.23	1.15
<i>F</i>	9	8.42	6.95	5.17	3.66	2.69	2.10	1.77	1.61	1.51	1.47	1.43	1.38	1.35	1.28
<i>Ne</i>	10	9.47	8.09	6.29	4.62	3.37	2.57	2.05	1.77	1.60	1.51	1.47	1.43	1.39	1.35
<i>Na</i>	11	10.06	8.53	7.10	5.56	4.22	3.22	2.54	2.09	1.80	1.64	1.53	1.47	1.44	1.40
<i>Mg</i>	12	10.80	8.94	7.66	6.37	5.12	3.95	3.10	2.53	2.12	1.85	1.68	1.56	1.48	1.44
<i>Al</i>	13	11.50	9.32	8.11	7.05	5.89	4.72	3.74	3.04	2.54	2.15	1.87	1.70	1.60	1.51
<i>Si</i>	14	12.31	9.72	8.41	7.58	6.51	5.45	4.42	3.59	2.98	2.53	2.17	1.91	1.74	1.61
<i>P</i>	15	13.20	10.22	8.67	7.91	7.10	6.13	5.10	4.19	3.46	2.93	2.50	2.19	1.95	1.76
<i>S</i>	16	14.10	10.80	8.96	8.16	7.52	6.67	5.73	4.80	4.00	3.36	2.88	2.49	2.20	1.96
<i>Cl</i>	17	15.16	11.59	9.06	8.35	7.84	7.16	6.29	5.41	4.54	3.83	3.28	2.83	2.49	2.20
<i>A</i>	18	16.17	12.36	9.60	8.37	7.85	7.28	6.51	5.66	4.81	4.04	3.43	2.96	2.56	2.27
<i>K</i>	19	16.56	13.28	10.30	8.84	7.99	7.69	7.15	6.45	5.69	4.92	4.22	3.63	3.16	2.78
<i>Ca</i>	20	17.24	13.93	11.13	9.21	8.28	7.85	7.39	6.80	6.16	5.47	4.76	4.12	3.60	3.16
<i>Sc</i>	21	18.11	14.75	11.83	9.58	8.50	7.95	7.56	7.07	6.49	5.89	5.24	4.56	4.02	3.53
<i>Ti</i>	22	19.29	15.68	12.59	10.03	8.74	8.03	7.66	7.27	6.75	6.21	5.64	5.04	4.41	3.90
<i>V</i>	23	20.35	16.70	13.48	10.64	9.06	8.20	7.74	7.40	7.00	6.50	6.01	5.45	4.90	4.34
<i>Cr</i>	24	21.97	18.35	14.53	11.32	9.38	8.33	7.74	7.44	7.15	6.72	6.27	5.77	5.27	4.70
<i>Mn</i>	25	22.88	18.84	15.31	12.09	9.81	8.64	7.91	7.54	7.23	6.90	6.48	6.05	5.58	5.07
<i>Fe</i>	26	23.63	20.00	16.32	12.99	10.40	9.02	8.13	7.62	7.34	7.05	6.75	6.34	5.92	5.47
<i>Co</i>	27	24.60	21.05	17.37	13.87	10.98	9.33	8.33	7.70	7.37	7.11	6.84	6.49	6.11	5.69
<i>Ni</i>	28	25.55	22.16	18.50	14.85	11.79	9.77	8.60	7.87	7.44	7.20	6.97	6.68	6.34	5.97
<i>Cu</i>	29	27.28	24.03	20.09	16.08	12.80	10.29	8.89	7.97	7.41	7.14	6.93	6.71	6.42	6.07
<i>Zn</i>	30	27.90	24.36	20.76	16.88	13.53	10.84	9.26	8.26	7.61	7.22	7.02	6.79	6.55	6.25
<i>Ga</i>	31	28.50	24.84	21.58	17.89	14.57	11.81	9.85	8.67	7.87	7.34	7.04	6.83	6.61	6.36
<i>Ge</i>	32	29.20	25.24	22.30	18.84	15.52	12.70	10.51	9.16	8.22	7.57	7.12	6.88	6.69	6.45
<i>As</i>	33	29.87	25.61	22.90	19.75	16.44	13.59	11.30	9.72	8.64	7.87	7.33	6.96	6.74	6.55
<i>Se</i>	34	30.43	26.04	23.25	20.40	17.31	14.42	11.97	10.22	9.02	8.15	7.51	7.13	6.81	6.57
<i>Br</i>	35	31.20	26.40	23.72	21.24	18.24	15.23	12.81	10.89	9.54	8.57	7.82	7.26	6.88	6.59
<i>Kr</i>	36	32.48	26.87	24.04	21.86	19.03	16.09	13.53	11.54	10.04	9.00	8.16	7.54	7.07	6.72
<i>Rb</i>	37	32.70	27.49	24.23	22.20	19.71	16.89	14.22	12.15	10.47	9.34	8.44	7.81	7.47	7.15
<i>Sr</i>	38	33.36	28.34	24.64	22.58	20.37	17.70	15.13	12.89	11.11	9.77	8.85	8.11	7.53	7.08
<i>Zr</i>	40	35.15	29.61	25.54	23.27	21.36	19.07	16.62	14.36	12.34	10.77	9.56	8.72	8.03	7.49
<i>Mo</i>	42	37.67	31.06	26.35	24.04	22.25	20.22	17.96	15.66	13.66	11.83	10.48	9.37	8.59	7.95
<i>Ru</i>	44	39.90	32.89	27.46	24.62	22.95	21.23	19.17	17.03	14.98	13.12	11.47	10.18	9.21	8.46
<i>Pd</i>	46	42.52	35.22	28.77	25.17	23.46	22.07	20.34	18.32	16.21	14.25	12.53	11.06	9.89	8.99
<i>Cd</i>	48	43.89	36.60	30.36	25.98	23.85	22.52	21.18	19.42	17.43	15.52	13.75	12.16	10.84	9.77

Table VII (continuation).

$\frac{\sin \theta}{\lambda} \cdot 10^{-8}$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4
<i>Sn</i>	50	44.90	38.29	32.15	27.32	24.39	22.78	21.57	20.28	18.60	16.87	15.05	13.36	11.89	10.67
<i>Te</i>	52	46.62	37.44	34.06	28.82	25.33	23.22	21.94	20.75	19.45	17.87	16.30	14.65	13.05	11.69
<i>I</i>	53	47.42	39.83	34.70	29.60	25.85	23.56	22.13	20.97	19.77	18.39	16.84	15.28	13.66	12.27
<i>Cs</i>	55	49.00	40.87	35.91	31.22	26.99	24.19	22.43	21.28	20.19	18.96	17.62	16.22	14.81	13.34
<i>Ba</i>	56	49.42	41.58	35.54	32.08	27.73	24.66	22.78	21.56	20.48	19.38	18.11	16.69	15.31	13.92
<i>Ce</i>	58	50.98	43.11	37.75	33.29	29.03	25.52	23.31	21.87	20.83	19.82	18.72	17.49	16.14	14.76
<i>Nd</i>	60	53.27	45.20	39.28	34.66	30.22	26.40	23.81	22.15	21.11	20.14	19.20	18.09	16.95	15.68
<i>Sa</i>	62	55.38	47.10	40.64	35.63	31.00	27.06	24.29	22.58	21.47	20.59	19.67	18.71	17.66	16.43
<i>Gd</i>	64	57.58	49.11	42.16	36.78	31.97	27.78	24.78	22.88	21.66	20.83	20.00	19.16	18.16	17.10
<i>Dy</i>	66	58.40	51.33	44.11	38.24	33.22	28.81	25.45	23.32	21.91	21.04	20.29	19.53	18.66	17.72
<i>Er</i>	68	61.93	53.45	46.66	39.70	34.45	29.83	26.17	23.79	22.26	21.29	20.60	19.88	19.12	18.22
<i>Yb</i>	70	64.06	55.71	47.78	41.30	35.81	30.93	26.94	24.23	22.49	21.40	20.75	20.06	19.43	18.59
<i>Hf</i>	72	66.05	57.58	49.71	43.16	37.62	32.45	28.25	25.10	22.96	21.67	20.81	20.16	19.60	18.98
<i>W</i>	74	67.81	58.84	51.06	44.96	39.33	34.24	29.77	26.33	23.80	22.40	20.95	20.23	19.62	18.97
<i>Os</i>	76	69.64	60.33	52.33	46.67	41.26	36.12	31.51	27.73	24.86	22.76	21.42	20.41	19.73	19.17
<i>Pt</i>	78	72.27	61.92	53.43	48.12	43.01	38.00	33.13	29.12	26.06	23.72	22.07	20.81	19.96	19.36
<i>Hg</i>	80	73.84	63.48	54.68	49.25	44.49	39.50	34.93	30.68	27.22	24.89	22.75	21.34	20.28	19.45
<i>Pb</i>	82	74.93	65.08	56.10	50.02	45.61	40.93	36.39	32.25	28.51	25.57	23.47	21.84	20.66	19.82
<i>Po</i>	84	76.14	66.58	57.74	51.16	46.61	42.16	37.90	33.81	29.97	26.78	24.30	22.51	21.13	20.11
<i>Rn</i>	86	77.64	67.86	59.43	52.19	47.55	43.38	39.28	35.37	31.53	28.12	25.30	23.19	21.67	20.48
<i>Ra</i>	88	78.80	68.77	60.85	53.47	48.23	44.46	40.43	36.72	33.06	29.59	26.58	24.11	22.30	20.96
<i>Th</i>	90	79.73	69.77	62.19	55.04	49.31	45.49	41.63	37.99	34.56	31.09	27.99	25.26	23.11	21.51
<i>U</i>	92	80.75	71.38	63.36	56.46	50.42	46.16	42.69	39.07	35.72	32.47	29.30	26.41	23.96	22.21

Table VIII. Scattering factors for ions.

$\frac{\sin \theta}{\lambda} \cdot 10^{-8}$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4
<i>Li⁺</i>	2.00	1.94	1.78	1.58	1.33	1.09	0.88	0.70	0.54	0.43	0.35	0.28	0.23	0.18	0.13
<i>Be⁺⁺</i>	2.00	1.97	1.88	1.75	1.59	1.41	1.23	1.06	0.91	0.77	0.65	0.54	0.46	0.39	0.33
<i>B³⁺</i>	2.00	1.98	1.92	1.84	1.72	1.60	1.45	1.32	1.18	1.04	0.92	0.81	0.70	0.61	0.54
<i>C⁴⁺</i>	2.00	1.99	1.95	1.88	1.80	1.70	1.60	1.49	1.37	1.25	1.13	1.03	0.92	0.83	0.74
<i>N⁵⁺</i>	2.00	1.99	1.96	1.91	1.85	1.78	1.69	1.60	1.51	1.41	1.31	1.21	1.11	1.02	0.93
<i>N³⁺</i>	4.00	3.73	3.12	2.47	2.02	1.79	1.66	1.59	1.54	1.46	1.38	1.29	1.19	1.09	1.00
<i>O⁼</i>	10.00	9.15	7.07	4.84	3.22	2.32	1.83	1.61	1.51	1.46	1.42	1.37	1.29	1.22	1.14
<i>F⁻</i>	10.00	9.33	7.65	5.61	3.90	2.80	2.14	1.78	1.60	1.50	1.46	1.42	1.37	1.34	1.27
<i>Na⁺</i>	10.00	9.60	8.54	7.06	5.49	4.19	3.25	2.54	2.09	1.79	1.63	1.53	1.46	1.43	1.39
<i>Mg⁺⁺</i>	10.00	9.70	8.86	7.65	6.26	5.02	3.92	3.10	2.53	2.12	1.84	1.66	1.55	1.46	1.42
<i>Al³⁺</i>	10.00	9.77	9.08	8.10	6.90	5.72	4.63	3.71	3.04	2.54	2.15	1.87	1.69	1.58	1.49
<i>Si⁴⁺</i>	10.00	9.81	9.25	8.42	7.41	6.28	5.27	4.31	3.57	2.98	2.55	2.18	1.91	1.73	1.59
<i>P⁵⁺</i>	10.00	9.85	9.37	8.67	7.79	6.82	5.84	4.93	4.11	3.44	2.94	2.52	2.21	1.95	1.76
<i>P³⁺</i>	12.00	11.30	9.85	8.68	7.79	6.91	5.97	5.01	4.15	3.45	2.93	2.51	2.21	1.96	1.77
<i>S⁶⁺</i>	10.00	9.88	9.47	8.86	8.09	7.22	6.31	5.44	4.64	3.92	3.34	2.89	2.51	2.22	1.98
<i>S⁼</i>	18.00	15.50	11.20	8.97	8.21	7.64	6.79	5.81	4.84	4.02	3.37	2.87	2.49	2.19	1.96

Table VIII (continuation).

$\frac{\sin \theta}{\lambda} \cdot 10^{-8}$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4
Cl^-	18.00	15.90	11.90	9.31	8.36	7.89	7.22	6.35	5.44	4.56	3.84	3.28	2.83	2.49	2.20
K^+	18.00	16.50	13.20	10.30	8.80	7.98	7.69	7.15	6.45	5.69	4.92	4.22	3.63	3.16	2.78
Ca^{++}	18.00	16.80	13.90	11.00	9.22	8.26	7.81	7.37	6.79	6.16	5.47	4.76	4.12	3.60	3.16
Rb^+	36.00	32.64	27.44	24.22	22.19	19.71	16.89	14.22	12.15	10.47	9.34	8.44	8.16	7.47	7.15

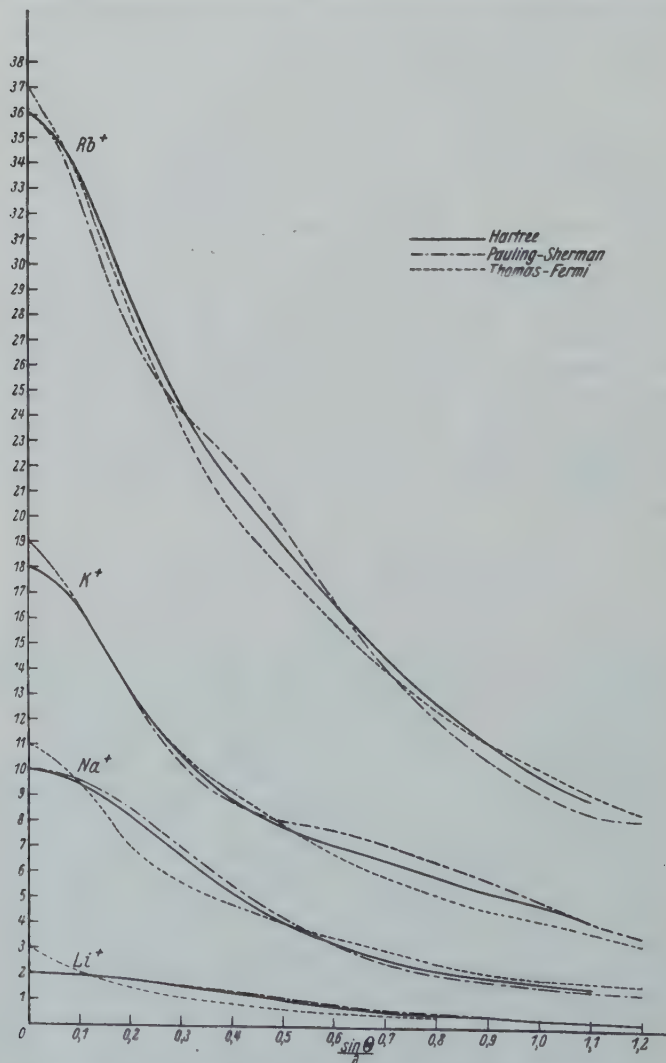


Fig. 10. Comparison of Hartree, Pauling-Sherman, and Thomas-Fermi F -values for Li^+ , Na^+ , K^+ , and Rb^+ . (Thomas-Fermi values are for neutral atoms.)

atoms there is good agreement between the values of this paper and those of Hartree, the maximum difference being 0.3 for Na^+ and 1.2 for Rb^+ . The agreement between the Thomas-Fermi values and Hartree's is nearly as good for heavy atoms, but not good for light ones, on account of the approximations involved in the Thomas-Fermi statistical treatment. It is of interest to note the effect of the completed K , L , M etc. shells in causing the Pauling-Sherman curves to vary from one side to the other of the Thomas-Fermi curves. The Hartree curves behave in the same way, but the waves are not so pronounced, inasmuch as the nodes in the eigenfunctions, neglected completely in the Thomas-Fermi treatment, have been over-emphasized in using hydrogen-like eigenfunctions. For this reason the Hartree curves usually lie between the Thomas-Fermi and Pauling-Sherman curves, and for heavy atoms the mean of the Thomas-Fermi and Pauling-Sherman values is probably somewhat better than either set alone.

The effect of the K , L , and M shells in successive atoms is strikingly shown in figures 9 and 10 by the concentration of the curves in certain regions.

Summary.

After a discussion of screening constants and their uses, in which the relation between screening constants for various physical properties is presented, it is pointed out that a complete set of screening constants could be obtained from X-ray term values and ionization potentials alone. In default of complete knowledge of term values and ionization potentials of heavy atoms, a table of size screening constants for all electrons in all atoms has been prepared partially from theoretical calculations and partially from term values. It is shown that this table of screening constants permits a satisfactory detailed interpretation of energy levels of atoms. The screening constants for inner electrons are found not to be constant but to increase rapidly for large values of the atomic number. The phenomenon is interpreted as a spin-relativity effect with the aid of Dirac's theory of the electron.

A general expression for the scattering factor for X-rays of a hydrogen-like eigenfunction has been obtained. By substituting screening constants in it, F -values for atoms and ions have been obtained which show good agreement with those calculated by Hartree's method.

July 28, 1931. Gates Chemical Laboratory, California Institute of Technology.

Received August 17th, 1931.

On Piezoelectricity.

By

Gilbert Greenwood and Diran Tombouljan in Rochester, N. Y.

(With one figure.)

Certain of the thirty-two symmetry classes into which the crystal kingdom is divided show the property of piezoelectricity, i. e., when a crystal is compressed (or submitted to a tension) opposite electric charges are produced at the two ends of the line along which the compression or tension is applied. The converse effect, the production of a compression or elongation by the application of opposite electric charges, can also occur. This property has often been used in order to decide to which of the classes of a certain system a crystal belongs. A somewhat similar test can be made by using the property of pyroelectricity, or the production of electric charges by heating a crystal. The detection of piezoelectricity, in a satisfactory manner, is not very easy. Methods in which use is made of oscillating electric circuits have been devised for showing the presence of piezoelectric properties in crystals. A description of such a circuit was given in 1925 by E. Giebe and A. Scheibe¹⁾ and its crystallographic significance discussed by M. v. Laue²⁾. They gave the results of investigations on thirty-one different crystals. Refinements in the method were introduced by A. Hettich and A. Schleede³⁾ who gave further results of piezoelectric investigations. They also gave a list of those crystal classes which can, theoretically, show the effect. A further slight improvement was made in the apparatus by S. B. Elings and P. Terpstra⁴⁾ who applied their apparatus to more substances. W. Schneider⁵⁾ described an apparatus which was a modification of that of E. Giebe and A. Scheibe. He gave a list of substances investigated. A distinct improvement in the experimental apparatus was made by A. Hettich⁶⁾ who introduced a new form of oscillating circuit.

1) Z. Physik 83, 760. 1925.

2) Z. Krist. 63, 312. 1926.

3) Z. Physik 50, 249. 1928.

4) Z. Krist. 67, 279. 1928.

5) Z. Physik 51, 263. 1928.

6) Z. Physik 65, 506. 1930.

He studied the piezoelectric effect in crystals at various temperatures and investigated the transition of one modification to another.

It has been stated that the crystal classes, which can give the piezoelectric effect, are those which do not possess a center of symmetry. These are the classes which comprise the list given by A. Hettich and A. Schleede. It has, however, been pointed out by W. A. Wooster¹⁾, on the authority of Voigt²⁾, that the pentagonal icositetrahedral class O , which does not possess a center of symmetry and was included in the list, is not able to give a piezoelectric effect. The classes which can give the effect are:—

T_d	C_{3v}	V_d	C_{2v}
T	C_3	S_4	V
D_{3h}	C_{4v}	C_{6v}	C_2
D_3	C_4	C_6	C_s
C_{3h}	D_4	D_6	C_1

The crystal classes which give the piezoelectric effect therefore seem to be those without a centre of symmetry, with the curious exception of the pentagonal icositetrahedral class.

Experimental apparatus and procedure.

The reaction of the piezoelectric resonator upon the oscillating circuit has been investigated analytically by W. G. Cady³⁾, K. S. Van Dyke⁴⁾ and A. P. Wheeler⁵⁾. Qualitatively the effect may probably be explained in the following manner. Since the crystals are of a variety of sizes and of different orientations with respect to the electric field, there will, in general, be a certain number whose natural vibration frequencies lie within the range of impressed electrical frequencies. Such crystals become successively polarized by the impressed electric field as the latter is made to vary in frequency. According to the converse piezoelectric effect, when a crystal becomes polarized by an alternating field, it begins to vibrate mechanically if the exciting frequency is close enough to the natural mechanical frequency. Thus the process of placing the crystal in the alternating field is the same in effect as sub-

1) Z. Krist. 74, R. 405. 1930.

2) Lehrb. d. Kristallphysik. Leipzig 1910, p. 832.

3) Pr. Inst. Rad. Eng. 10, 83. 1922.

4) Pr. Inst. Rad. Eng. 16, 742. 1928.

5) Pr. Inst. Rad. Eng. 19, 627. 1931.

jecting the crystal to a periodic mechanical stress, with a resulting dielectric polarization of a frequency equal to the natural frequency of the crystal. When the frequency of the impressed electric oscillations is in the neighbourhood of the characteristic resonance frequency of the given crystal, an interaction takes place between the impressed alternating field and that of the polarized crystal. These two vibrations, which are of slightly different frequencies, produce beat oscillations. These latter, when detected and amplified, give rise to clicks in the loud speaker. Furthermore, since the impressed frequencies are changed continuously, different crystals respond in succession and the resulting effect is a series of clicks which produce a characteristic rustling noise.

The circuit made use of in this investigation is shown diagrammatically in Fig 1. It consists essentially of two units—the oscillator-detector

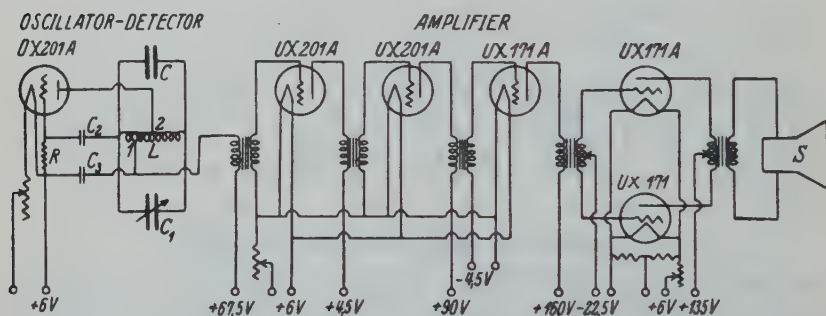


Fig. 1. Arrangement for piezoelectric investigation.

and the amplifier. The oscillator-detector unit was constructed according to the specifications given by A. Hettich¹⁾. The oscillating circuit proper consists of the coil L and the variable condenser C_1 . The frequency range, which was measured by a General Radio Wavemeter, was from 500 to 1000 K. C. The resonating condenser C , which consists of two horizontal parallel conducting plates having an area of about 4 sq.cm., was connected in parallel with the coil L . The detecting circuit utilizes the same vacuum tube as the oscillating circuit, rectification being brought about by impressing upon the grid a fraction of the modulated voltage across the coil L . The output current through the plate circuit was then led directly to the amplifier which was of the ordinary transformer coupled type. Other details of the arrangement are marked on the diagram. The radio

1) Loc. cit.

tubes used were manufactured by the Radio Corporation of America and of the types *UX 201 A* and *UX 171*.

A small amount of the crystalline substance to be tested was placed on the lower plate of the resonating condenser. The crystals were of different sizes and of random distribution. By moving the variable condenser dial back and forth, a rustling sound was heard in the loud speaker if the substance to be tested gave the effect.

A difficulty encountered by the earlier workers was the impossibility of investigating crystalline substances which were electrically conducting. We were able to overcome this difficulty with the above described apparatus and to study electrically conducting crystals. It was found that when conducting crystals were placed in the condenser *C* this was short circuited and the oscillations stopped. Under these conditions the apparatus became "dead". We found, if the conducting material was insulated from the lower plate by several layers of filter paper or by a coating of shellac and the upper plate not allowed to touch the crystals (air insulation), that oscillations could be maintained. The rustling noise could then be obtained, or not, in the usual manner, depending on the presence or absence of the piezoelectric effect. This behavior is illustrated by the conducting materials chalcopyrite and ullmanite. Uninsulated, the apparatus is "dead"; insulated, the apparatus can be made to oscillate, a positive result being obtained with chalcopyrite and a negative one with ullmanite.

Discussion of results.

Crystals of the following substances were obtained and tested for the presence of piezoelectricity. If this was found the crystal could then be said definitely to belong to one of the above classes. Absence of the detectable effect might be due, either to the crystal belonging to some other class, or to the effect being extremely weak. No very certain conclusions could be drawn in such a case. Those substances marked * were found to show the piezoelectric effect.

*Strontium Chlorate $Sr(ClO_3)_2$. Crystals of this salt had previously been studied by H. Topsøe¹⁾ and by H. Traube²⁾ who assigned them to the orthorhombic bipyramidal class C_{2v} . They were able to show that the crystals were pyroelectric. When tested in the apparatus previously described they were also found to be piezoelectric.

**p*-Chloracetanilide $C_6H_4Cl \cdot NH(CH_3CO)$. These crystals had been investigated by G. Fels³⁾ and by C. T. R. Wilson⁴⁾. The sym-

1) Ber. Wien. Akad. **66**, 33. 1872.

2) Z. Krist. **23**, 135. 1894.

3) Z. Krist. **32**, 386. 1900.

4) Pr. Roy. Soc. (A) **90**, 168. 1914.

metry deduced by them from face development is orthorhombic bipyramidal C_{2v} . They also found the crystals to be strongly pyroelectric. When examined for piezoelectricity, the effect was found to be present but weak.

Picric acid $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. According to L. Brugnatelli¹⁾, the symmetry as deduced from face development is orthorhombic bipyramidal C_{2v} . This observation was confirmed by G. Fels²⁾. Although the crystals have been found to be strongly pyroelectric, no trace of piezoelectricity could be found when tested.

Barium antimonyl tartrate $Ba(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 \cdot 2\frac{1}{2} H_2O$. These crystals were prepared by allowing a solution to crystallise in the cold, according to the method of H. Traube³⁾ who, because of the sphenoidal development of the pyramid faces, assigned them to the orthorhombic bisphenoidal class *V*. He made no study of their electrical properties. When tested for piezoelectricity, no indication of the effect was found.

*The double salt of sodium chloride and tartar emetic. $4 C_4H_4O_6(SbO)K \cdot NaCl$. These crystals were first obtained by H. Traube⁴⁾ by crystallising tartar emetic in a concentrated solution of sodium chloride. He obtained asymmetrical etching figures on the face (110) and therefore assigned the crystals to the orthorhombic bisphenoidal class *V*. He did not make an electrical study of the crystals. When tested in the above described manner for piezoelectricity, they were found to show the effect very markedly.

Double salts of certain metallic nitrates and tartar emetic. The salts are of the form $2 C_4H_4O_6(SbO)K \cdot R'NO_3 \cdot H_2O$ or $2 C_4H_4O_6(SbO)K \cdot R''(NO_3)_2 \cdot H_2O$ where R' is *Li* and R'' either *Zn*, *Cu*, *Ni*, or *Co*. They were prepared by H. Traube⁵⁾ by allowing to crystallise, at room temperature, a solution of tartar emetic with an excess of the appropriate nitrate. H. Traube assigned these crystals to the orthorhombic bisphenoidal class *V*, but made no electrical experiments. On testing for the piezoelectric effect, they all gave negative results.

Strontium dimalate $[C_2H_3(OH)(COO)_2]_2 \cdot 6 H_2O$. H. Traube⁶⁾ obtained asymmetrical etching figures on the (101) faces and assigned the crystals to the orthorhombic bisphenoidal class *V*. We were not able to find any evidence of the piezoelectric effect.

*Cinchonine $C_{19}H_{22}ON_2$. Crystals of this substance have been

1) Z. Krist. 24, 274. 1895.

3) N. Jb. Min. 8, 499. 1893.

5) N. Jb. Min. 8, 521. 1893.

2) Loc. cit.

4) Loc. cit.

6) Z. Krist. 31, 160. 1899.

investigated by C. Täuber¹⁾, who described them as monoclinic, but gave no further data as to their symmetry. When tested electrically, they were found to show the piezoelectric effect very distinctly. They therefore belong, either to the sphenoidal, or domatic classes of the monoclinic system.

*Lead antimonyl tartrate $Pb(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 \cdot 4 H_2O$. These crystals, which are prepared in a similar way to the corresponding barium salt, have been investigated by H. Traube²⁾ who, on the grounds of etching figures and face development, found that their symmetry was that of the monoclinic sphenoidal class C_2 . Owing to the fact that the crystals lose water on heating, he was not able to test them for pyroelectricity. By using the above described apparatus, it was found very easy to test them for piezoelectricity; they were found to possess this property very strongly.

Scolecite $Si_3O_{10}Al_2Ca \cdot 3 H_2O$. According to P. Groth³⁾, this substance belongs to the monoclinic hemihedral class C_s . The mineral has been investigated by S. B. Elings and P. Terpstra⁴⁾ who found it to be piezoelectric, whilst, on the other hand, E. Giebe and A. Scheibe⁵⁾ obtained a negative result. When tested in our apparatus, no indication of piezoelectricity could be found. It is interesting to note, however, that P. Groth⁶⁾ states that the crystals are pyroelectric.

The nitrates of strontium, barium and lead. $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$ and $Pb(NO_3)_2$. The symmetry of these crystals has been the subject of much controversy. Studies of face development have been made by H. Wulff⁷⁾ and by A. Scacchi⁸⁾, who obtained crystals which showed the symmetry of the tetrahedral pentagonal dodecahedral class T . They also obtained etching figures in accord with this symmetry. Recent investigations on habit-variation carried out by H. E. Buckley⁹⁾ also seem to point to this symmetry. On the other hand however, the structure of these substances has been investigated by S. Nishikawa and K. Huddinuki¹⁰⁾ and by L. Vegard¹¹⁾ who concluded that the crystals belong to the dyakisdodecahedral class T_h . Crystals of this latter class are not able to show the piezoelectric effect and no such effect was found by E. Giebe and A. Scheibe¹²⁾ or by W. Schneider¹³⁾. When the crystals were tested

1) Z. Krist. 33, 78. 1900.

3) Chem. Kryst. 2, p. 285.

6) Loc. cit.

8) Pogg. Ann. 109, 366. 1860.

10) Pr. Tokyo Math.-Phys. Soc. 9, 197. 1917.

11) Z. Physik 9, 395. 1922.

2) N. Jb. Min. 8, 499. 1893.

4) Loc. cit.

7) Z. Krist. 4, 139. 1880.

9) Z. Krist. 76, 147. 1930.

12) Loc. cit.

5) Loc. cit.

13) Loc. cit.

in our apparatus, no indication of piezoelectricity was obtained. Electrical evidence therefore appears to support the contention that the correct crystal class is T_h .

Ullmanite $NiSbS$. According to P. Groth¹⁾, the symmetry of these crystals is, either that of the dyakisdodecahedral class T_h , or of the tetrahedral pentagonal dodecahedral class T . Structural studies have been made by L. S. Ramsdell²⁾ and a structure deduced which belongs to the tetrahedral pentagonal dodecahedral class. Crystals of this class are capable of showing the piezoelectric effect, but when ullmanite, which is electrically conducting, was tested, no such effect was found.

Langbeinite $K_2Mg_2(SO_4)_3$. According to P. Groth³⁾, this substance crystallises in the tetrahedral pentagonal dodecahedral class T . However, when tested for piezoelectric activity, no trace of this property could be found.

*Chalcopyrite $CuFeS_2$. P. Groth⁴⁾ states that this substance crystallises in the tetrahedral skalenohehedral class V_d . The structure of the crystals has been determined by C. L. Burdick and J. H. Ellis⁵⁾ and also by A. Hadding⁶⁾ and found to be in agreement with this symmetry. In the resonating condenser, they were found to be electrically conducting, but when they were suitably insulated, the piezoelectric effect was observed.

Examples of crystals belonging to the triclinic asymmetric class are rare and indeed somewhat doubtful. It has been stated that two such examples are calcium thiosulphate and strontium nitrate-acetate. Crystals of these substances were prepared and investigated.

Calcium thiosulphate $CaS_2O_3 \cdot 6H_2O$. This salt is described by E. Mitscherlich⁷⁾ as being an example of a triclinic asymmetric crystal. W. T. Astbury⁸⁾ has, however, made X-ray investigations and has obtained some evidence which seems to show that it really belongs to the holohedral class C_4 and not to the asymmetrical class C_1 . When tested for piezoelectricity, no trace of this property was found. This fact provides additional support for the view that calcium thiosulphate crystallises in the triclinic holohedral class.

Strontium nitrate-acetate $Sr(NO_3)(CH_3COO) \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$. The crystals of this substance are described by P. Groth⁹⁾ as belonging to

1) Chem. Kryst. 1, p. 162.

2) Am. Min. 10, 281. 1925.

3) Chem. Kryst. 2, p. 491.

4) Chem. Kryst. 2, p. 757.

5) Pr. Nat. Acad. Sci. 3, 644. 1917.

6) Lunds. Univ. Årsskft. 17, No. 6. 1920.

7) Pogg. Ann. 8, 427. 1826. 8) Nature 112, 53. 1923. 9) Chem. Kryst. 3, p. 73.

the triclinic asymmetric class. They might therefore be expected to show the piezoelectric effect; no trace, however, of this effect could be detected.

In conclusion we wish to express our most sincere thanks to Prof. H. E. Lawrence for the use of his laboratory and for his never failing interest and advice during the course of the work.

Summary.

An oscillating circuit device for the testing of crystals for piezoelectricity has been built. It is essentially the oscillator-detector circuit described by A. Hettich, used in conjunction with a transformer-coupled amplifier. It is shown how this circuit can be used to study crystals which are electrically conducting. A series of crystals were investigated. Both picric acid and scolecite, which are said to be pyroelectric, showed no signs of being piezoelectric. The double salts of tartar emetic and certain metallic nitrates, barium antimonyl tartrate and strontium dimalate, which were said to belong to the orthorhombic bisphenoidal class, showed no piezoelectricity. The nitrates of strontium, barium and lead do not show any piezoelectricity and probably belong, therefore, to the dyakisdo-decahedral class. Crystals of strontium chlorate, *p*-chloracetanilide, cinchonine, lead antimonyl tartrate, the double salt of tartar emetic and sodium chloride and chalcopyrite were found to be piezoelectric.

The High Frequency Laboratory The University Rochester, N. Y.

Received September 5th, 1931.

Minerogenetische Trachtstudien an jugendlichen Barytbildungen.

Von

Friedrich Buschendorf, Clausthal.

(Mit 11 Textfiguren und 5 Tafeln.)

Gliederung.	Seite
I. Vorbemerkung	38
II. Der Fundpunkt der Schwerspatkristalle im Rahmen seiner geologischen Umgebung	38—43
III. Beschreibung der Barytkristalle	43—63
a) Form und Tracht der Einzelkristalle erster Generation	44—50
b) Form, Tracht und Wachstumsgefüge der Kristallaggregate jüngerer Generation	50—57
c) Zonarbau und Chemismus der Einzelkristalle und Fächeraggregate	58—61
d) Verwachsungsart und räumliche Anordnung der Kristalle im Drusenraum	61—63
IV. Bemerkungen zur Genesis der Barytbildungen	63—65
V. Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse	65—66

I. Vorbemerkung.

Vor einiger Zeit wurden dem Mineralogischen Institut der Bergakademie Clausthal durch Herrn Steiger Hahnemann, Stolberg, Barytkristalle zugesandt, die zunächst besonders wegen der für Schwerspat merkwürdigen Aggregatformen zu einer Bearbeitung anregten. Genauere Untersuchungen an den Kristallen für sich, sowie über ihr Vorkommen im Verlande der Lagerstätte ihres Fundortes ergaben denn auch eine Reihe von Beobachtungen, die neue Beiträge zur Mineralogie des Barytes darstellen. Es wurde hierüber bereits gelegentlich der vorjährigen Tagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Königsberg berichtet (1)¹), jedoch konnten inzwischen die dort gemachten Ausführungen durch weitere Studien an dem selbst aufgesammelten Materiale vertieft und ergänzt werden.

II. Der Fundpunkt der Schwerspatkristalle im Rahmen seiner geologischen Umgebung.

Die hier zu behandelnden Barytneubildungen entstammen dem Schwerspatgange der Grube »Silberbach«²) bei Stolberg, der in der geo-

1) Die in Klammern beigefügten Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis im Anhang.

2) Die Grube liegt im Tale des Silberbaches, der am Osthange des dem rechten Ufer der Thyra folgenden Höhenzuges entspringt und sich in unmittelbarer Nähe des Bahnhofes Stolberg in die Thyra ergießt. Bergwerkseigentümer war seit 1920 die Firma Pretzschner und Fritzsching, Erzbergwerke und Chem. Werke A.-G. Dresden. Seit 1930 lautet die Firma »Spatwerke und Erdfarbenindustrie A.-G.«.

Grundriß der Grube »Silberbach« bei Stolberg.



Fig. 1. Maßstab 1 : 2540.

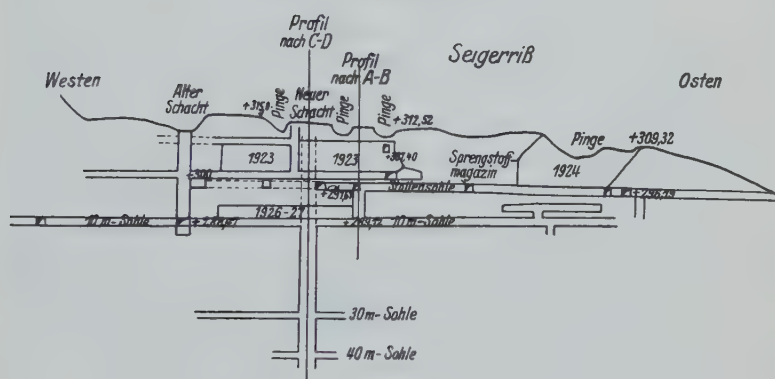


Fig. 2. Maßstab 1 : 1800.

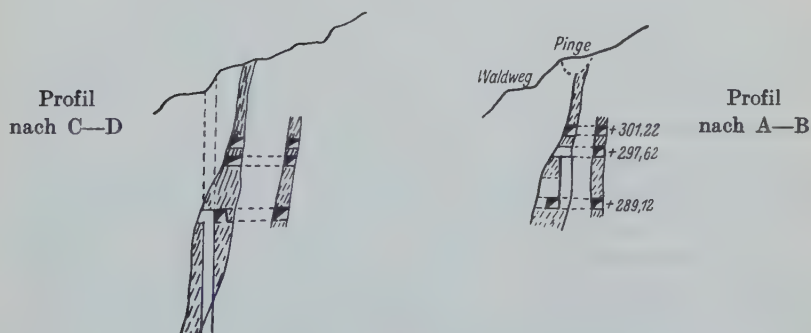


Fig. 3. Maßstab 1 : 1215.

logischen Literatur bereits mehrfach Erwähnung gefunden hat (2, p. 282), (3, p. 9), (4, p. 198), (5, p. 97), (6, p. 166) und zum ausgedehnten Gangrevier des Ostharzes zu rechnen ist. (Über die Lage des Gangvorkommens vergl. auf der von Stahl (5) gegebenen Übersichtskarte Nr. 9 »Schwerspatgang an der Talmühle« unmittelbar südlich Stolberg.)

Im Bereiche der Aufschlüsse der Grube »Silberbach« (Fig. 1, 2 u. 3) zeigt dieser Schwerspatgang ein Streichen von $N 35^{\circ} W$ bei $75-80^{\circ}$ südwestlichem Einfallen und stellt bezüglich des in der Gangumgebung fast Ost-West streichenden und mit 30° nach S einfallenden, aus Wieder Schieferen (Tonschiefern) bestehenden Nebengesteins eine spitzwinklig schneidende und steiler fallende rechtsinnige Verwerfung dar, an der das Hangende absank. Wahrscheinlich steht die Bildung des Silberbach-Tales mit dieser Verwerfung in ursächlichem Zusammenhange.

Der Form nach liegt ein einfacher Gang vor, der stellenweise von einem hangenden Bogentrum begleitet wird. Die durchschnittliche Mächtigkeit beider Trümer beträgt 1,20 m, obwohl gelegentlich Weitungen bis auf 3 m vorkommen können. In der bisher erschlossenen Teufe überwiegt ein z. T. recht grobspätiger Schwerspat, der untergeordnet von Flußspat, Spateisen und vereinzelt auch von sulfidischen Erzen (Kupferkies und Pyrit) begleitet wird, wobei Flußspat und Siderit, mit denen auch die Sulfide gehen, gern, aber nicht immer, die Zwickel der sperrig gelagerten Schwerspattafeln erfüllen (Taf. 4, Fig. 2). Gelegentlich auf Klüften zu findender Markasit scheint nicht mehr zur primären Gangausfüllung zu gehören. Bei der Oberflächennähe der Gangteile, in denen er festgestellt wurde, ist er eher als Bildung aus deszendenden sauren Wässern aufzufassen. Die Verwachsung der Primärkomponenten ist vorwiegend richtungslos massig. Auf der unteren Sohle war aber auch mehrfach Lagenstruktur zwischen Flußspat und Schwerspat zu finden.

Im verwitterten Gangausstrich, also in den Pingen und den in der Stollen- und 10 m-Sohle anstehenden Gangpartien sind aus den eisenhaltigen primären Gangkomponenten Brauneisen bzw. Eisenocker und, wohl vorwiegend aus dem Spateisen, oxydische Manganerze (Wad und Manganmulme) entstanden. Gelegentlich tritt etwas Gips auf.

Der Schwerspat solcher eisen- und manganoxydreicher Partien ist oft zellig und löcherig, ein Zeichen, daß bei den Verwitterungsvorgängen, besonders wohl bei der Zersetzung des Eisencarbonates, das Bariumsulfat kräftig angegriffen wird und in Lösung weiterwandern kann. Allerdings wird es, wie zu beobachten war, z. T. schon in den ausgelaugten Stücken oder auf wenig tiefer gelegenen Klüften und Hohlräumen in Form von kleinen Kristallen ausgeschieden.

Genetisch gehört der Gang der Grube »Silberbach« zur magmatischen Provinz des Ramberggranites und des Auerbergquarzporphyrs, von denen der letztgenannte 4 km nordöstlich von Stolberg als Härtling die umgebenden paläozoischen Schiefer überragt und in nordwestlicher, wie in südöstlicher Richtung gangartige Apophysen entsendet. Ob der Absatz der Gangmasse, der sicherlich vorwiegend aus hydrothermalen Lösungen erfolgte, lediglich, wie Dahlgrün (6) von den Stolberger Schwerspat-Flußspatgängen annimmt, den Nachwirkungen der jungpaläozoischen, jüngst-oberkarbonisch- bis unterrotliegenden Porphyrextrusionen seine Entstehung verdankt oder vielleicht schon während der Nachphase der oberkarbonischen Tiefenintrusion des Ramberggranits angelegt wurde und im Verlaufe der Eruptionsepoche des Auerbergporphyrs eine Rejuvenation im Sinne Bergs (7) erfuhr, soll hier nicht entschieden werden. Die Altersfolge der Ausscheidung der primären Gangkomponenten läßt jedenfalls in den bis jetzt der Beobachtung zugänglichen Gangpartien schon makroskopisch erkennen, daß ein Teil des Flußspates sowie des Spateisens sicher jünger als die Hauptmenge des Schwerspates sein muß. Beide Minerale treten in solchen Fällen, wie es Taf. 4, Fig. 2 zeigt, als Füllmasse zwischen den Schwerspatleisten auf, wobei der Fluorit beim Herauspräparieren deutlich die von Johnsen (8) als Biegungen um die *b*-Achse gedeuteten Streifungen auf der Basis der Schwerspattafeln als Negative erkennen läßt. Pyrit und Kupferkies folgen in der primären Paragenese, wie es etwa durch folgendes Schema (Fig. 4) wiedergegeben ist.

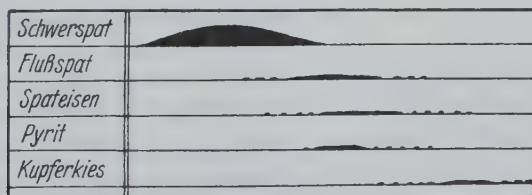


Fig. 4.

Ohne damit Hornungs Theorien über die Halurgometamorphose (9) beipflichten zu wollen, steht diese Auffassung also im Gegensatz zu Stahl (5, p. 115), der den Schwerspat der Gänge bei Stolberg gegenüber dem Flußspat als jüngere Bildung ansieht und dies besonders von dem Vorkommen an der Talmühle, also dem »Silberbachvorkommen«, betont.

Lange nach Abschluß der Gangbildung, vielleicht sogar in geologisch sehr junger Zeit, wurde der Gang von Störungen betroffen, die nach einer Messung auf der 30 m-Sohle-W vor Ort etwa N 40° O bei 65° südöstlichem

Einfallen streichen und den Gangkörper z. T. mehrere Meter ins Hangende verwarfen, wobei die angrenzenden Gangteile brecciösen und drusigen Charakter annahmen.

Im Gefolge solcher tektonischer Vorgänge bildete sich im Liegenden Trum der 10 m-Sohle-West (vgl. Fig. 1, 2 u. 3), also nicht mehr als 25 m unter der Tagesoberfläche¹, die an dieser Stelle eine deutliche Absenkung entlang einem Klippenzuge erkennen läßt, ein Zerrungshohlraum von beträchtlichen Ausmaßen, der Fundort der hier zu behandelnden Barytneubildungen.

Die Gegenwart dieses Hohlraumes machte sich nach Aussage der Grubenleitung beim Auffahren der Strecke auf dem Liegenden Trum dadurch bemerkbar, daß der Gangkörper rissig und brecciös wurde und in den Spalten bereits mehrfach Abscheidungen jüngerer Schwerspatkristalle anzutreffen waren. Zugleich nahm der Wasserzufluß allmählich zu; bis sich bei unmittelbarer Erreichung des Drusenraumes ein starker Wasserstrom in die Strecke ergoß. Zuletzt sperrten nur noch einige zwischen Hangendem und Liegendem verkantet eingeklemmte, nach den freien Seiten hin aber vollkommen mit Kristallgruppen überkrustete Gangstücke den Zugang zum Hohlraum, nach deren Beseitigung er von der Strecke aus fast in seiner ganzen Ausdehnung überblickt werden konnte, ein Kristallkeller im wahrsten Sinne des Wortes.

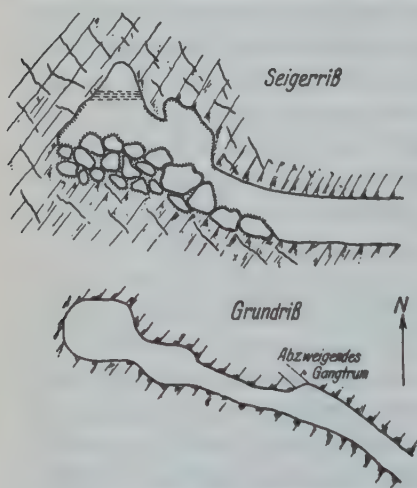


Fig. 5. Drusenraum, 10 m-Sohle West, liegendes Trum, 1 : 358.

Von der für den ersten Beschauer wohl einzigartigen, unbefleckten Schönheit dieses jetzt schon längst vom Abbau überholten Kristallkellers war bei meinem ersten Besuche schon zu viel verschwunden, so daß sich eine photographische Aufnahme nicht mehr lohnte. Vermittels Kompaßzuges wurden jedoch Form und Ausmaße des Hohlraumes festgelegt, wie es Fig. 5 im Grund- und Seigerriß zeigt. Aus ihr ist zu ersehen, daß der untere Teil des Drusenraumes mit hereingebrochenen Trümmern von Nebengestein und Gangmasse erfüllt war. Darüber wölbten sich zwei unregel-

¹ Im Vortragsbericht (4) sind fälschlich infolge Übersehens eines Druckfehlers 10 m unter Tage angegeben.

mäßig geformte schlauchartige Höhlungen, die vordere maximal 2,40 m breit und 2,80 m hoch, die hintere im Maximum 2,80 m breit und 3,60 m hoch. Zwischen beiden war eine Verengung von 1,40 m Breite und 1,50 m Höhe.

In der Firste der Höhlungen stand der Gang, klüftig wie am Drusen-
eingang, in 0,75—1,0 m Mächtigkeit an. Seine Ausfüllung zeigte allent-
halben die Einwirkung der zusitzenden deszendenden Wässer. Das
Spateisen war z. T. vollkommen ausgelaugt, meist jedenfalls schon restlos
zu oxydischem Eisen- bzw. Manganerz umgewandelt, zuweilen unter
Pseudomorphosenbildung. Auch der Baryt war stellenweise stark kor-
rodiert, zellig und löcherig, wie er oben vom Gangausstrich beschrieben
wurde. Nur der Flußspat wies keine Auflösungsmerkmale auf und ragte
hier und da in Gestalt von Rippen und Buckeln aus der Gangmasse hervor.

Das Nebengestein im Hangenden und im Liegenden war wie der
Gangkörper zerklüftet, bröckelig und angewittert.

Im übrigen waren die Wände des ganzen Hohlraumes, soweit sie
nicht mit neugebildeten Schwerspatkristallen und -krusten besetzt wurden,
allseitig mit Brauneisen und Manganoxyd überzogen. Die Trümmerblöcke
am Boden, die Oberseite der in die Druse ragenden Vorsprünge vom
Nebengestein oder im Hangenden und Liegenden stehengebliebene Gang-
stücke waren vielfach auch mit einer teils dünnen, teils mehrere Zentimeter
dicken Schicht eines stark eisenschüssigen Tones bedeckt. Desgleichen
fanden sich dort, wie auch auf dem nach oben gelegenen Teile von Baryt-
neubildungen, Überzüge von Eisenerz, der stellenweise, offenbar beim
Auslaufen der in der Druse angesammelten Wasser, auch an den Wänden
herunterfloß.

III. Beschreibung der Barytkristalle.

Die genauere Untersuchung der Schwerspatabsätze im Drusenraume
zeigte, daß die Auskristallisation des Bariumsulfates im wesent-
lichen in zwei Hauptphasen erfolgte, so daß entsprechend zwei Gene-
rationen von Kristallen deutlich zu unterscheiden sind. Ältere,
sehr kleine, kaum mehr als 3 mm große Kristalle, die öfters orien-
tierte Weiterwachsungen von groben Tafeln des Schwerspates der pri-
mären Gangausfüllung in Form dicht hintereinander liegender Parallel-
reihen bilden, leiten den Kristallisationsprozeß ein. Sie können voll-
kommen durchsichtig bis weiß durchscheinend sein. Meist aber sind sie
schmutzig blaugrau getrübt, oder auch wohl durch Überzüge von Eisen-
ocker oder Brauneisen an ihrer Oberfläche gelbbraun gefärbt. An
Menge tritt diese erste Generation vollkommen zurück. Herrschend

sind vielmehr die jüngeren Bildungen, die nicht mehr in Einzelkristallen, sondern streng zu oft mehr als zentimetergroßen Fächeraggregaten vereinigt auf den Erstkristallisationen angesiedelt sind und sich im allgemeinen durch blendend weiße Farbe bei hohem Glanz ihrer Oberfläche auszeichnen. Trotz der zunächst auffallenden Verschiedenheiten in Ausbildung und Quantität bestehen zwischen beiden Generationen enge morphologische Beziehungen, die jedoch erst auf Grund eines eingehenden kristallographischen Studiums enthüllt werden konnten.

a) Form und Tracht der Einzelkristalle erster Generation.

Den folgenden Ausführungen wurde die Aufstellung des Barytes zugrunde gelegt, wie sie von Haüy nach Maßgabe der Spaltbarkeit des Mineralen gewählt wurde, d. h. also die pinakoidale Spaltfläche als Basis (001), die darauf senkrechte Spaltbarkeit als Vertikalprisma (110). Diese Art der Aufstellung ist besonders auch deshalb zweckmäßig, weil sie jederzeit leicht die Orientierung über die optischen Verhältnisse des Schwerspaten gestattet (Fig. 6).

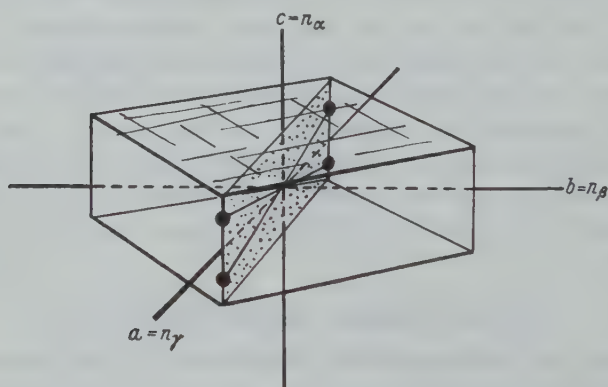


Fig. 6.

Die a -Achse wird dabei Winkelhalbierende der stumpfen Spaltwinkel von $101^{\circ}38'$, die auf der Basisfläche erscheinen. Sie ist zugleich 1. Bisektrix und gibt n_{γ} an. Entsprechend wird die auf (001) senkrechte c -Achse stumpfe Bisektrix, mithin n_{α} , und b die Winkelhalbierende der spitzen Spaltwinkel von $78^{\circ}22'$ gleich n_{β} . Die Ebene der optischen Achsen liegt in (010).

Die Einzelkristalle der älteren Barytausscheidungen sind niemals frei und ringsum ausgebildet angetroffen worden. Stets waren sie mit der b -Achse auf ihrer Unterlage aufgewachsen. Zur

Tabelle II.
Zentraldistanzen und reduzierte Zentraldistanzen.
Mit (001) als Bezugsfläche.

[illegible]

Tabelle III.
Zentraldistanzen und reduzierte Zentraldistanzen.
Mit (400) als Bezugsfläche.

Kristall Nr.	(001)		(00 $\bar{1}$)		(110)		(1 $\bar{1}$ 0)		(540)		(5 $\bar{4}$ 0)		(100)		(1 $\bar{0}$ 0)		(011)		(01 $\bar{1}$)		(018)		(01 $\bar{8}$)		(0 1 31)		(0 1 $\bar{3}$ 1)		(102)		(1 $\bar{0}$ 2)		(10 $\bar{2}$)		(10 $\bar{2}$)		(010)	
	Z. D. mm	red. Z. D.	Z. D. mm	red. Z. D.	Z. D. mm	red. Z. D.	Z. D. mm	red. Z. D.	Z. D. mm	red. Z. D.	Z. D. mm	red. Z. D.	Z. D. mm	red. Z. D.	Z. D. mm	red. Z. D.	Z. D. mm	red. Z. D.	Z. D. mm	red. Z. D.	Z. D. mm	red. Z. D.	Z. D. mm	red. Z. D.	Z. D. mm	red. Z. D.	Z. D. mm	red. Z. D.	Z. D. mm	red. Z. D.	Z. D. mm	red. Z. D.	Z. D. mm	red. Z. D.	Z. D. mm	red. Z. D.		
1.	0,20	0,286	0,15	0,214	0,82	1,171	0,79	1,129	0,72	1,029	0,74	1,057	0,70	1,000	0,74	1,057	1,01	1,443	1,00	1,439	0,33	0,471	0,28	0,400	0,224	0,318	0,172	0,246	0,54	0,771	0,49	0,700	0,46	0,657	0,49	0,700	1,25	1,786
2.	0,11	0,167	0,19	0,288	0,71	1,076	0,68	1,030	0,67	1,015	—	—	0,66	1,000	—	—	0,92	1,394	0,91	1,379	0,20	0,303	0,24	0,364	0,16	0,242	0,19	0,288	0,44	0,667	—	—	—	—	0,52	0,788	1,10	1,667
3.	0,39	0,591	0,51	0,773	0,72	1,092	0,72	1,092	0,68	1,031	0,68	1,031	0,66	1,000	0,66	1,000	—	—	—	—	0,50	0,757	0,55	0,833	0,40	0,606	0,504	0,763	0,70	1,061	0,72	1,092	0,79	1,198	0,76	1,152	1,14	1,728
4.	0,23	0,328	0,32	0,456	0,668	0,951	0,656	0,936	0,65	0,928	0,62	0,883	0,702	1,000	0,62	0,883	0,90	1,282	—	—	0,36	0,512	0,366	0,521	0,25	0,356	0,32	0,456	0,59	0,839	0,51	0,725	0,576	0,820	0,66	0,939	1,05	1,496
5.	0,15	0,150	0,15	0,150	1,23	1,230	1,23	1,230	1,206	1,206	—	—	1,004	1,000	—	—	1,56	1,560	1,56	1,560	0,38	0,380	0,401	0,401	0,18	0,180	0,19	0,190	—	—	—	—	—	—	—	—	1,938	1,938
6.	0,26	0,226	0,24	0,209	1,278	1,114	1,276	1,111	1,19	1,038	1,186	1,033	1,148	1,000	1,195	1,041	—	—	—	—	0,452	0,394	0,50	0,435	0,316	0,276	0,30	0,262	0,88	0,766	0,89	0,775	0,87	0,758	0,875	0,763	2,00	1,744
17.	0,10	0,131	0,20	0,262	0,844	1,105	0,84	1,100	0,79	1,035	0,816	1,069	0,764	1,000	0,788	1,031	0,956	1,252	0,96	1,258	0,26	0,340	0,356	0,466	0,146	0,191	0,212	0,278	0,495	0,648	0,52	0,680	0,595	0,778	0,58	0,759	1,21	1,584
19.	0,10	0,140	0,10	0,140	0,816	1,140	0,764	1,066	0,726	1,014	—	—	0,716	1,000	—	—	0,992	1,386	0,996	1,390	0,258	0,360	0,276	0,385	0,134	0,187	0,136	0,190	0,41	0,572	—	—	—	0,54	0,754	1,22	1,704	
20.	0,17	0,222	0,13	0,170	0,892	1,169	0,892	1,169	0,81	1,060	0,80	1,048	0,764	1,000	0,764	1,000	1,15	1,506	1,124	1,470	0,32	0,418	0,316	0,413	0,204	0,267	0,172	0,225	0,55	0,719	0,495	0,647	0,475	0,621	0,52	0,680	1,41	1,847
21.	0,20	0,340	0,20	0,340	0,74	1,259	0,732	1,244	0,76	1,292	0,752	1,280	0,588	1,000	0,75	1,276	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,408	0,693	0,50	0,849	0,50	0,849	0,445	0,755	1,18	2,060
Summe		2,581		3,002		11,307		11,107		10,648		7,401		10,000		7,288		9,823		8,496		3,935		4,218		2,623		2,898		6,736		5,468		5,681		7,290		17,554
Mittel		0,26		0,30		1,13		1,11		1,06		1,06		1,00		1,04		1,40		1,42		0,44		0,47		0,29		0,32		0,75		0,78		0,81		0,81		1,76
Mittel zusam- mengehörnder Flächen	0,280				1,120				1,060				1,020				1,410				0,455				0,305				0,788				1,760					

Berechnung der relativen Ze

Gesamtmittel relativer Zentralabstände zusammengehörender Flächen	0,10
Mittlere reduzierte Zentralabstände zusammengehörender Flächen	0,07

Messung taugliche, von Nachbarindividuen im Wachstum unbehinderte isolierte Kristalle waren nicht übermäßig reichlich vorhanden. Beim Herauspräparieren zersprangen sie oft infolge der guten Spaltbarkeit nach (110). Zudem gestalteten die geringen Dimensionen gerade der gutentwickelten Individuen die Bearbeitung des Materials nicht ganz einfach. Immerhin wurden die Winkelmessungen an 24 solcher Kriställchen durchgeführt, von denen alsdann eine Auslese von 10 Stück zu den Trachtbestimmungen herangezogen werden konnte.

Der Habitus der Kristalle ist dünn tafelig nach der Basis (001), die mit dem Vertikalprisma (110) kombiniert ist. Außer diesen beiden Flächenelementen beteiligen sich fast mit gleicher Persistenz die Längsprismen (011) und (018), sowie das Querprisma (102) und das vordere Pinakoid (100), während das seitliche Pinakoid (040) nur selten zur Entwicklung kommt. Es wurde bisher nur 3mal beobachtet.

Die Reflexe dieser genannten Flächen sind bei der Goniometermessung verhältnismäßig gut, zwischen (110) und $\bar{1}\bar{1}0$ und zwischen (011) und $01\bar{1}$ sogar sehr gut ausgebildet. Außerdem bemerkt man aber in der Zone [001] deutlich abgesetzt zwischen (110) und (100) einen Zug schimmerhafter bis verschwommener Reflexe, deren Helligkeitsmaximum annähernd 6° von (110) entfernt ist. Der am besten meßbare Wert für diese gekrümmte Fläche liegt $5^\circ 57'$ von (110) entfernt. Aus ihm errechneten sich die Flächenindizes mit (540), einer am Baryt bekannten, aber nicht häufigen Form.

Eine neue Fläche wurde dagegen in der Längsprismenzone [100] zwischen (018) und (001) festgestellt. Ihre Reflexe waren zwar ebenfalls nur schwach ausgebildet, aber deutlich erkennbar und lagen eng zusammen bei verhältnismäßig konstanten Winkelwerten. Im Mittel von 6 Messungen ergab sich gegen (001) der Winkel von $2^\circ 26' 40''$. Hieraus wurden die Indizes der Fläche zu (0.1.31) bestimmt. Die Existenz dieser Fläche wurde anfänglich bezweifelt und an die Möglichkeit des Auftretens von Vizinalflächen gedacht. Bei der Durchführung der Kristallzeichnung für die Trachtstudien zeigte sich jedoch, daß die Fläche (0.1.31) fast nie fehlt und stellenweise sogar über die anderen Flächen der Längsprismenzone vorherrschen kann, ohne daß eine Flächenkrümmung zur Basis hin in solchen Fällen bemerkt wurde. Da (0.1.31) außerdem mit (018) bei den später zu besprechenden Kristallaggregaten eine wichtige Rolle spielt, muß ihre Existenz als sichergestellt gelten.

Die gemessenen Winkel der neun an der Kombination der Einzelkristalle beteiligten Flächen sind in der nachfolgenden Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

	gerechnet	gemessen	Anzahl der Messungen
(110) : ($\bar{1}10$)	—	101° 37' *	14
(110) : (010)	50° 48' 35"	50° 48' 30"	4
(110) : (540)	6° 4' 40"	5° 57'	5
(540) : (100)	33° 6' 50"	33° 14' 30"	5
(011) : (0 $\bar{1}\bar{1}$)	—	74° 33' *	5
(001) : (102)	38° 51' 33"	38° 49'	6
(011) : (018)	43° 23' 56"	43° 19'	8
(001) : (018)	9° 19' 34"	9° 22' 30"	8
(001) : (0.1.34)	2° 25' 37"	2° 26' 40"	6

Aus den Winkeln der Flächen (110) : ($\bar{1}10$) und (011) : (0 $\bar{1}\bar{1}$), welche die besten Reflexe ergaben, wurde das Achsenverhältnis mit

$$a : b : c = 0,8153 : 1 : 1,3138$$

errechnet, welches mit den von Helmhacker (10) angegebenen Werten bis auf geringe Abweichungen in der letzten Dezimalen gut übereinstimmt.

Mit der Angabe der Grundparameter und der den Kristall bedeckenden Flächen sind die Kristalle in ihrer Grundgestalt und ihrem Habitus festgelegt. Die Bestimmung der Tracht, d. h. die Reihung der Flächen hinsichtlich ihrer gegenseitigen Größenverhältnisse und damit ihrer relativen Wachstumsgeschwindigkeiten, ergibt sich aus der Entfernung der Flächen vom Keimpunkt, also ihrer Zentraldistanz, deren Ermittlung im vorliegenden Falle manche Schwierigkeiten bereitete. Erst auf dem Umwege über die Kristallzeichnung gelangen die Messungen in zufriedenstellender Weise. Dabei wurden die Maßunterlagen für die zu zeichnenden Kristalle durch Messung der Flächenbreiten und Höhen sowie der Kantentlängen einmal aus dem auf der Basis liegenden Kristall mittels der Okularmikrometerablesung unter einem Leitz-Mikroskop ermittelt. Hieraus wurden die Zentraldistanzen für die Zone [001] gewonnen. Die Werte in den Zonen [100] und [010] wurden nach entsprechender Aufmontierung des Kristalls mit der *b*- oder *a*-Achse auf einer Plastilinunterlage mit Hilfe des Schneiderhöhnischen Aufbereitungsmikroskopes bei eingeschobenem Netzmikrometer mit der Quadratseitenlänge = 0,1 mm erhalten.

Weitere Schwierigkeiten bestanden in der Wahl des Keimpunktes. An sich mußte dieser nach den natürlichen Verhältnissen in die Aufwachsungsfläche verlegt werden. Da jedoch die Kristalle in der auf der

Unterlage senkrecht stehenden b -Achse im Vergleich zu den relativ konstant bleibenden Dimensionen in Richtung der a - und c -Achse beträchtliche Größenunterschiede aufweisen, würden die Zentraldistanzen besonders der am Kristallkopf auftretenden Flächen außerordentlichen Schwankungen unterworfen sein, so daß sie nicht mehr vergleichbar wären. Es mußte also eine Keimpunktslage gefunden werden, die für alle Kristalle die gleiche blieb und doch nicht willkürlich anzunehmen, sondern durch die Maße des Kristalls gegeben war. Als zweckmäßig wurde also derjenige Punkt erachtet, der in der Schnittlinie der beiden Ebenen lag, welche die Winkel zwischen den an der Kristallspitze auftretenden Flächen (110) und ($\bar{1}$ 10) sowie der Flächen (011) und ($\bar{0}$ 1 $\bar{1}$) halbieren. (Am unverzerrten Kristall also die Ebenen durch die b - und c -Achse (100), bzw. durch die a - und b -Achse (001)). Auf dieser Schnittlinie, die an den Einzelkristallen übrigens ebenso wie bei den unten zu beschreibenden Fächeraggregaten als Gratbahn in die Erscheinung tritt, wurde der Keimpunkt jeweils so weit von der Kristallspitze nach unten verlegt, daß die Entfernung vom Keimpunkt zur Spitze gleich dem Abschnitt auf der genannten Gratbahn wurde, den eine durch die Schnittkante von (100): (540) gelegte Ebene (010) auf ihr erzeugen würde, vermehrt um den vierten Teil dieses Betrages. Damit wurde zugleich der in dieser Generation gegenüber einzelnen nach der b -Achse kleineren oder größeren verzerrten Kristallen herrschenden mittleren Tracht Genüge getan.

Von den drei bisher in der Literatur bekannten Trachtbestimmungsarten, der ältesten Beckeschen Radiusmethode (11), der von Chudoba (12) vorgeschlagenen Querschnittsmethode und der bereits von Tertsch (13) zur Ermittlung der Schemakristalle verzerrter Individuen angegebenen, in ausgedehnterem Maße von Zedlitz (14) erstmalig zur Trachterfassung von Kupferlasurkristallen der Tsumeb-Mine herangezogenen Reduktionsmethode, wurde zuerst die letztgenannte durchgeführt, und zwar zunächst mit (001) als Bezugsfläche (vgl. Tabelle II), d. h. die gemessenen Zentraldistanzen — gewöhnlichen Zahlen der Tabelle — werden für jeden Kristall durch die gefundene Zentraldistanz der Basis (001) dividiert und führten zu den (kursiven) reduzierten Zentraldistanzen (Red.Z.D.).

Durch Summierung dieser reduzierten Zentraldistanzen und Division der Anzahl der Messungen ergab sich dann für jede Fläche ein Mittelwert.

Der aus diesen Werten zu konstruierende Kristall würde den »Schemakristall« im Sinne von Tertsch (13) darstellen, der natürlich noch mit der durchschnittlichen Verzerrung der gemessenen Kristalle behaftet ist.

Um diese Verzerrung auszuschalten, wäre es jedenfalls nicht zweckmäßig, so vorzugehen, daß man den jeweils durch Verzerrung hinzutretenden fremden Anteil lediglich durch Fortlassen der unsymmetrischen Wachstumsüberschüsse entfernt, da hierdurch die Volumenverhältnisse und die Zentraldistanz des Normalkristalles im Vergleich zum Schemakristall willkürlich geändert würden. Vielmehr muß der symmetrische Normalkristall aus den Mittelwerten reduzierter Zentraldistanzen zusammengehörender Flächen (also z. B. (110) und $(\bar{1}10)$) gezeichnet werden.

Bei der Durchführung dieser Konstruktion zeigte sich, daß das Flächenpaar (011) ($0\bar{1}\bar{1}$) vollkommen aus dem Kristall herausfallen würde. Da diese Flächen jedoch in Wirklichkeit am Kristall gemessen wurden, muß die Rechnung fehlerhaft sein, was übrigens auch in der Tabelle II durch die beträchtlichen Schwankungen der reduzierten Zentraldistanzen innerhalb einer Flächenkolonne zum Ausdruck kommt. Der Fehler liegt offenbar in der Messung der Zentraldistanzen der Basisflächen, die sehr klein sind und allein schon durch die Parallaxe bei der Messung unter dem Binokular nicht unbeträchtlich beeinflusst werden. Die Durchführung der Rechnung mit der besser meßbaren und durch größere Zentraldistanz ausgezeichneten Fläche (100) als Bezugsfläche (Tabelle III) führte denn auch zu Ergebnissen, die neben besser vergleichbaren reduzierten Zentraldistanzen einen die vollständige Flächenkombination enthaltenden Normalkristall lieferten.

Es fragte sich, ob die mittleren reduzierten Zentraldistanzen dieses Normalkristalles auch auf dem Wege einer der anderen oben angegebenen Trichterfassungsarten zu erhalten sind. Da die Dichte der Barytkristalle aus einer größeren Anzahl von Messungen mit der Mohr-Westphalschen Waage bekannt war, wurde die verhältnismäßig schnell durchzuführende Beckesche Methode der Bestimmung der relativen Zentraldistanzen der Querschnittsmethode nach Chudoba (12) vorgezogen. Im vorliegenden Falle handelte es sich um aufgewachsene Kristalle. Mithin mußten zur Erlangung der relativen Zentraldistanzen die gemessenen absoluten Zentraldistanzen durch den Radius der volumengleichen Halbkugel dividiert werden. Selbstverständlich blieb der Keimpunkt in derselben Lage wie bei den vorhergehenden Messungen nach der Reduktionsmethode. Alle überflüssige Substanz des Halbkristalles einschließlich anhaftender Subindividuen oder Teile der Kristallunterlage mußten also vor der Gewichtsbestimmung unter dem Binokular entfernt werden, eine bei den geringen Dimensionen der Kristalle recht mühsame Manipulation. In Fällen, wo Kristallsplitter zur Messung verwandt waren, wurde eine Volumenergänzung nach Schätzung vorgenommen. Aus den absoluten

Gewichten der so präparierten Kriställchen wurde nunmehr durch Division mit dem mittleren spezifischen Gewichte' = 4,4185 das Volumen und anschließend der Radius der volumengleichen Halbkugel gefunden.

In die Berechnung wurden diesmal gleich die Mittelwerte der absoluten Zentraldistanz zusammengehörender Flächen eingeführt, so daß sich die in Tabelle IV aufgeführten relativen Zentraldistanzen ergeben.

Die an den verschiedenen Kristallen für jeweils gleiche Flächen gefundenen relativen Zentraldistanzen stimmen unter sich trotz der oben erwähnten Mängel der Messung gut überein. Die auftretenden Verschiedenheiten (z. B. bei Kristall 3 und 5) sind weniger durch Ungenauigkeiten in der Gewichts-, Volumen- und Halbkugelradiusbestimmung zu begründen, als vielmehr den erwähnten Fehlern bei der mikroskopischen Durchmessung der Kristalle für die Zeichnungen zuzuschreiben. Ein Vergleich der mittleren relativen Zentraldistanz der Tabelle IV mit den mittleren reduzierten Zentraldistanzen zusammengehörender Flächen in Tabelle III zeigt eine erfreuliche Übereinstimmung. Die Differenzen bewegen sich in der Größenordnung von einigen Zehntelmillimetern, z. T. sogar nur Hundertstelmillimetern. Der aus den relativen Zentraldistanzen erhaltene Normalkristall zeigt gegenüber dem aus den mittleren reduzierten Zentraldistanzen gewonnenen Normalkristall eine schwächere Entwicklung des Längsprismas (011), die durch das größere Maß der ermittelten relativen Zentraldistanz für (010) verursacht ist. Damit wird dieser Normalkristall der natürlichen Ausbildungsweise aber mehr gerecht, als der Normalkristall aus den reduzierten Zentraldistanzen. Seine Größenverhältnisse wurden daher bei der parallelperspektivischen Darstellung des Idealkristalles (Fig. 7 u. 8) nach Möglichkeit eingehalten.

Als wesentliches Ergebnis der Trachtmessungen ist aus dem gegenseitigen Größenverhältnis der mittleren reduzierten Zentraldistanzen untereinander, wie auch zwischen den mittleren

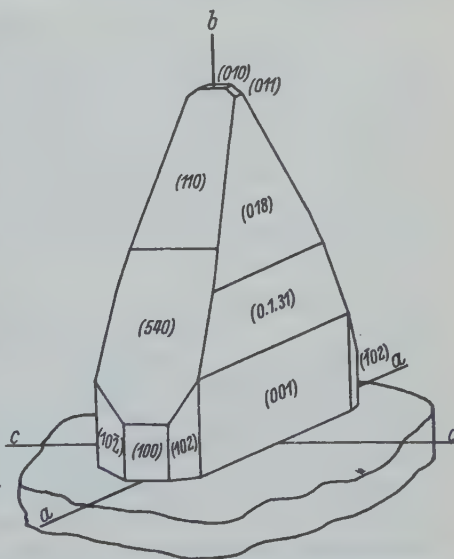


Fig. 7. Idealkristall, mit b auf der Unterlage aufgewachsen. 5:1.

relativen Zentraldistanzen der trachtbeherrschende Einfluß der Basisfläche zu entnehmen. Sie hat die geringste Zentraldistanz, mithin die größte Flächenausdehnung und das langsamste Wachstum, wovon andererseits die Ausbildung vorwiegend dünntafeliger Kristalle abhängt. Ihr

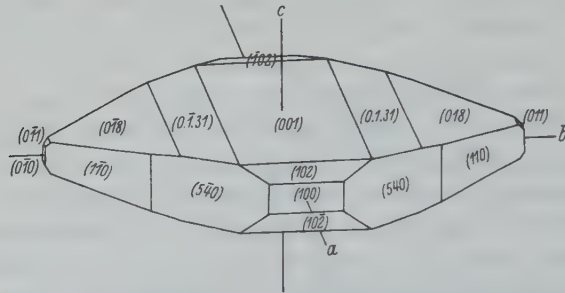


Fig. 8. Idealkristall, ergänzt und in Hauyscher Aufstellung. 16,5 : 1.

folgen die Längsprismen (0.1.31) und (018), sowie das Querprisma (102). Diese müssen daher fast noch ebenso beständig in der Kombination auftreten wie die Basis. Das gilt auch noch für die Formen der Prismenzone, von denen (100) die Breite der Kristalle bestimmt und die geringste Wachstumsgeschwindigkeit besitzt. Jedoch sind (540) und (110) nur wenig von ihr verschieden.

Am schnellsten schreiten die kleinsten Flächen (011) und (010), deren letztere die Größe der Kristalle in der b -Achse bestimmt, im Wachstum fort. Sie zeichnen sich daher auch durch die geringste Kombinationspersistenz aus. (010) fällt fort, wenn die Kristallbildung in Richtung der b -Achse schneller erfolgt und (011) langsamer wächst, also an nach b verzerrten oder länger entwickelten Individuen. Im umgekehrten Falle (Wachstumsverzögerung in Richtung b), d. h. bei kurzen Kristallen verschwindet (011).

b) Form, Tracht und Wachstumsgefüge der Kristallaggregate jüngerer Generation.

Die allein persistente Aggregatform der jüngeren Schwerspatabsätze im Drusenraume zeigt die Handstückphotographie der Taf. 1, Fig. 1, während in Taf. 1, Fig. 2 einige von ihren Sitzen entfernte Aggregate auch im Querbruch dargestellt sind. Man sieht, daß diese Gebilde aus fächerförmig angeordneten Kristallgruppen bestehen, die nach dem Fächerzentrum unter schwacher Querschnittsverjüngung konvergieren, während die Fächerflanken flach linsenförmig gekrümmt sind. (Die Achse der Fächerdrehung ist parallel der a -Achse der das Aggregat

aufbauenden Einzellamellen. Deshalb soll diese Aggregatform kurz als Baryt-*a*-Fächer bezeichnet werden, im Gegensatz zu Barytfächern, bei denen die Drehungsachse parallel der *b*-Achse verläuft, wie sie z. B. in Kapnik, in Wölsendorf, am Iberg bei Grund u. a. O. vorkommen¹⁾. Aufwachungsfläche der Fächer ist (010), d. h. wie bei den älteren Baryten steht die *b*-Achse senkrecht auf der Unterlage, jedoch mit dem Unterschiede, daß sie in dieser Richtung keine oder wenigstens meist nur eine belanglose Verkürzung erleiden. Die einzelnen Lamellen erreichen hier im Gegensatz zu den winzigen Erstkristallisationen in Richtung der *b*-Achse eine Länge von maximal 15 mm, während sie in Richtung der *a*-Achse bis 6 mm breit werden. Ihre Dicke wechselt in ein und demselben Fächeraggregat. Neben allerdings seltenen Tafeln von über 1 mm Stärke können solche von weit weniger als 0,5 mm Dicke vorliegen. Da ferner oft bis über 70 Einzellamellen zu einem Fächer vereinigt sind, kommen Fächerbreiten von 25 und mehr Millimetern zustande.

Kristallographische Messungen zur Feststellung der den Fächer aufbauenden Individuen konnten nur an den gelegentlich frei entwickelten Enden der Einzellamellen durchgeführt werden. Es zeigte sich dabei, daß an ihnen die Flächenelemente der Kristalle erster Generation mit denselben Trachtverhältnissen wiederkehren, die Aggregatausbildung der Fächer also mit deren Habitus und Tracht in enger Beziehung stehen müssen.

Ganz besondere Wichtigkeit ist hier den sowohl an Fächerlamellen als an Einzelindividuen auftretenden Flächen (018) und (0.1:31) zuzumessen. Ohne diese Formenelemente wäre nämlich eine Fächerbildung nur denkbar, wenn die Basispinakoide durch die gegenseitige Behinderung der gleichzeitig wachsenden Individuen eine spitz keilförmige Deformation erlitten hätten. Daß dies nur z. T. in Frage kommen kann, läßt sich ohne weiteres durch genaue Beobachtung der Fächer widerlegen. Man sieht nämlich häufig, wie sich neben den in der Fächermitte befindlichen Tafeln die Lamellen langsam entlang den Längsprismenflächen nach oben verschieben, wie es der idealisierte Kristallfächer in Fig. 9 veranschaulicht, und wie es bei reiner Aneinanderlagerung von Basisflächen kaum denkbar wäre. Außerdem zeigen die besonders im Dünnschliffbild (Taf. 1, Fig. 3) scharf hervortretenden Winkel zwischen den einzelnen senkrecht (001), bzw. // (100) geschnittenen Tafeln oft auffallende Übereinstimmung mit dem Winkel von $4^{\circ}53'$ zwischen (0.1.31) und (0.1.31),

1) Den Zusammenhängen, die das Zustandekommen von *a*- oder *b*-Fächern des Schwerspates in Abhängigkeit von den jeweils herrschenden physikalisch-chemischen Bildungsbedingungen veranlassen, soll noch weiter nachgegangen werden.

so daß man mit einiger Sicherheit diese Fläche als Verwachsungs- oder besser Anlagerungsfläche ansehen kann. (102), (011) und (010) haben für den Fächerbau kaum Bedeutung. Dagegen sind die Flächen der Vertikalprismenzone von Einfluß auf die Ausbildung der Fächerflanken, die an der Spitze deutlich (110) zeigen, nach (100) hin aber im Gegensatz zu den älteren Einzelkristallen in einer außerordentlich flachen Krümmung verlaufen, derart, daß von einer deutlichen Entwicklung des vorderen Pinakoides kaum noch etwas zu sehen ist. Auf die Abhängigkeit dieser äußeren Form vom inneren Aufbau wird weiter unten noch näher einzugehen sein.

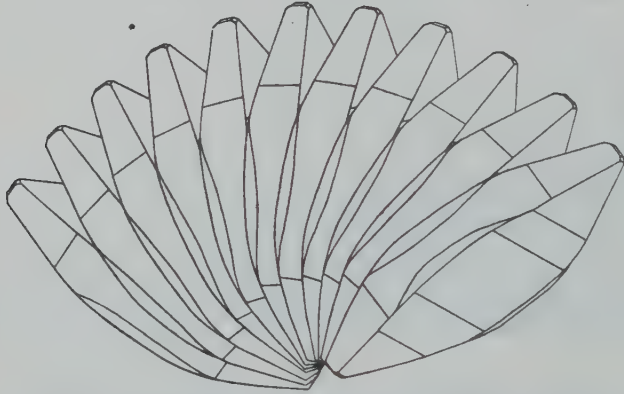


Fig. 9. Idealisierter Baryt-a-Fächer, Stolberg. 12,4:1.

Soweit aus der Literatur zu ersehen war, sind vollkommen gleiche Aggregatformen der vorliegenden Art vom Schwerspat nicht bekannt. Sehr ähnliche Baryt-a-Fächer, sogar mit Zonarbau, wie er unten von den Stolberger Aggregaten noch näher beschrieben wird, haben dem Verfasser bisher nur von Alston Moor vorgelegen. Sie wurden ihm von Herrn Geheimrat Professor Dr. O. Mügge, Göttingen in dankenswerter Weise für die vorliegenden Untersuchungen zur Verfügung gestellt und sind von diesem bereits in anderem Zusammenhange behandelt worden (15). Es wurde daher versucht, die Tracht der Stolberger Fächeraggregate in ähnlicher Weise festzulegen, wie es bisher nur an Kristallen üblich gewesen ist, sich aber bei vergleichenden Untersuchungen gesetzmäßiger Kristallaggregatbildungen auch in anderen Fällen, z. B. bei Strontianit, Desmin u.a.m., empfehlen wird.

Die vorliegende Barytfächerform wird bestimmt durch den Winkel, den die äußersten Tafeln des Aggregates einschließen, ferner durch

die Anzahl der Lamellen, welche den Winkelraum zwischen den äußersten Individuen erfüllen und deren Ausmaße' in den kristallographischen Hauptachsenrichtungen. Die Mittelwerte dieser Achsenlängen ergäben alsdann ein Durchschnittsindividuum, welches durch Drehung um den Aufwachungspunkt im gemessenen Winkelbereich die Form des »Normalfächers« beschreiben würde. Drückt man alsdann die Achsenlängen in relativen Werten aus, d. h. dividiert durch den Radius der dem Aggregat volumengleichen Kugel, so wäre das Aggregat eindeutig festgelegt und mit in gleicher Weise durchgemessenen Fächern unmittelbar vergleichbar. Daß man hier in unserem Falle das Volumen gleich der Kugel setzt, kann unbedenklich getan werden, trotzdem die Fächer aufgewachsen sind, weil die Einzellamellen ja vollkommene Entwicklung zeigen, der Keimpunkt für die Einzellamellen also theoretisch in den Schwerpunkt der kleinen Tafeln gelegt werden kann. Wie die in Tabelle V durchgeführte Rechnung zeigt, sind in der Tat auf diesem Wege die Stolberger Fächeraggregate in ihren relativen Längen, von wenigen Abweichungen abgesehen, gut vergleichbar. Die Normalaggregattracht wird alsdann durch die Mittelwerte sämtlicher durchgemessener Fächer angegeben und nunmehr ohne weiteres vergleichbar mit ähnlich aufgebauten Kristallaggregaten anderer Fundpunkte, wie dies in Tabelle V für den vorerwähnten Barytfächer von Alston Moor geschehen ist, der sich im Gegensatz zu dem Stolberger Fächer durch kleineren Fächerwinkel, geringere Lamellenzahl, größere Fächerdicke und Stärke der ihn aufbauenden Einzellamellen auszeichnet, während seine Größe, gemessen in der Richtung der *b*-Achse, wenig größer als das Stolberger Fächeraggregat ist.

Die merkwürdige Flächenkrümmung auf den Flanken der Stolberger Barytfächer, die von der normalen Ausbildung der Prismenzone der Einzelkristalle, wie bereits betont wurde, abweicht, drängte zu einer Untersuchung der Aggregate im Dünnschliffe. Diese enthüllte Einzelheiten über den inneren Aufbau der Kristallgruppen, die auch ihre äußere Morphologie beeinflussen.

Zunächst wurden Dünnschliffe untersucht, die sorgfältig // einem Einzeltäfelchen geführt waren. Es zeigte sich hier bei der Beobachtung zwischen gekreuzten Nicols, daß solche Schnitte nicht im ganzen gleichmäßig, sondern undulös auslöschen. Von einer Druckbeanspruchung dieser vollkommen frei im Raume ausgebildeten Kristalle konnte aber hier keine Rede sein. Es mußte also ein Aufbau aus Subindividuen vorliegen.

Genauer bewiesen und weiter detailliert wurde diese Beobachtung durch die *U*-Tischaufnahme unter Verwendung kleiner Segmente

Tabelle V. Erfassung der Aggregattracht.

Baryt- α -Fächer, Stolberg.

Fächer Nr.	Anzahl der Lamellen	Fächer	Gewicht g	Dichte $\frac{g}{cm^3}$	Volumen cm^3	Radius der volumen- gleichen Kugel mm	Achsenlängen des Durch- schnittsindividuums (mm)			Mittlere relative Längen in Achse (mm)		
							b	a	c	b	a	c
1	48	108°	1,614	4,4185	0,36528	4,4344	11,60	3,50	0,34	2,62	0,79	0,077
2	74	126°	2,187	4,4185	0,49496	4,9071	12,39	3,71	0,29	2,52	0,76	0,059
3	88	137°	3,1365	4,4185	0,70985	5,5339	12,90	4,59	0,29	2,33	0,83	0,052
4	50	98°	0,7925	4,4185	0,17936	3,4985	9,27	3,61	0,26	2,65	1,03	0,074
5	45	98°	0,930	4,4185	0,21057	3,6901	9,18	3,83	0,26	2,49	1,04	0,070
6	71	117°	1,477	4,4185	0,33427	4,3053	11,09	4,57	0,23	2,58	1,06	0,053
7	43	61°	0,9605	4,4185	0,21738	3,7300	10,85	4,22	0,28	2,91	1,13	0,075
8	37	71°	0,6735	4,4185	0,15243	3,3138	9,69	3,37	0,27	2,92	1,02	0,081
9	39	53°	0,5140	4,4185	0,11633	3,0283	8,87	2,95	0,24	2,93	0,97	0,079
10	45	97°	0,6865	4,4185	0,15537	3,3349	9,79	3,10	0,26	2,94	0,93	0,078
Summe:	540	966°								26,89	9,56	0,698
Mittel:	54	97°								2,69	0,96	0,070

Baryt- α -Fächer, Alston Moor.

1	12	56°	2,820	4,467	0,63129	5,3218	14,91	7,68	1,18	2,80	1,44	0,22
2	15	34°	1,606	4,440	0,36172	4,4201	11,84	7,31	0,72	2,68	1,65	0,16
3	11	31°	1,320	4,475	0,29497	4,1295	12,30	7,95	0,75	2,98	1,93	0,18
4	12	29°	1,115	4,430	0,25169	3,9168	10,15	8,23	0,63	2,59	2,10	0,16
5	5	17°	0,8775	4,440	0,20224	3,6135	12,60	6,98	1,24	3,49	1,93	0,34
Summe:	55	167°								14,54	9,05	1,06
Mittel:	11	33°								2,91	1,81	0,21

die zugehörigen optischen Vektoren in stereographischer Projektion aufgetragen.

Dem Diagramm sind folgende Ergebnisse zu entnehmen:

a) Die Vektoren der mittleren Felder: I, III, VII, XII, XVI und XX liegen jedesmal eng beieinander. Die mittleren Partien sind also optisch \pm gleich orientiert.

b) Die Vektoren der seitlichen Felder streuen, zeigen also das Vorhandensein von nicht unerheblichen optischen Anomalien an.

Und zwar sind z. B. die Vektoren der Felder II und IV um etwa 5° gegen die Vektoren des Feldes I gedreht. Dies bedeutet, daß in den Fächeraggregaten nicht mehr die normale Kristallfläche (540) auf (110) folgt, sondern die (110)-Fläche eines gedrehten Subindividuums II bzw. IV entspricht. Bei den übrigen Feldern streuen die Vektoren noch mehr, wobei deutlich die Tendenz zu erkennen ist, daß sich der Betrag der Winkeländerung in derselben Richtung steigert, d. h. die ganze Flankenkrümmung der Fächer entspricht solchen Endflächen partial orientierter Verwachsungen.

c) Daß dabei die einzelnen Teilchen an den Rändern nicht immer ganz in einer Ebene liegen, beweist das Pendeln von n_a .

Der mikroskopische Befund erhält übrigens auch durch das makroskopische Aussehen der Schnittfläche des Fächers eine Stütze (Taf. 1, Fig. 2). Die Mittelpartie ist hier gleichmäßig glatt. Die Seitenteile lassen eine schwache Fiederung erkennen.

Wir haben also in den Kristallaggregaten eine doppelte aktive Wachstumsregelung zu erblicken, einmal eine Fächeranordnung von Subindividuen innerhalb der Einzeltafeln mit einer Drehung um die c -Achse und dann die weiteren Verfächerungen durch Aneinanderlagerung einzelner solcher aus Subindividuen aufgebauter Tafeln zu einem großen Kristallfächer. Das Ganze stellt demnach ein Wachstum höherer Ordnung dar, das noch weiter kompliziert werden kann, wenn mehrere Kristallfächer zu symmetrischen Gruppen vereinigt werden.

Weitere ergänzende Beobachtungen über den Fächerbau lieferten Dünnschliffe \perp (001), also quer zu den Lamellen derart, daß die Schnittfläche möglichst genau durch den Kamm des Fächers ging.

Durch die Wahl der Schnittlage waren jetzt alle Einzelindividuen in ihrer Mittelpartie getroffen, sie zeigten daher gleichmäßige, gerade Auslöschung.

Im Diagramm (Fig. 11) tritt jetzt n_y in der Mitte aus, während n_a und n_β die Ränder besetzen, und zwar entsprechend der radialen Aufeinanderfolge der einzelnen Kristalltafeln etwa im gleichen Sinne wan-

dernd. n_γ pendelt, was auch selbstverständlich ist, da die Orientierung der Einzelkristalle im Fächer durch Wachstumsauslese erfolgt und dabei natürlich nicht eine absolute Regelmäßigkeit zu erwarten ist. 1—4 liegen gut zusammen, jedoch um etwa 20° vom Mittelpunkt nach links gerückt. Die Kristalle sind also von der Mitte nach links geneigt. 5—8 sind, von 1—4 aus gerechnet, um etwa 30° in entgegengesetzter Richtung verschoben, d. h. die zugehörigen Baryttäfelchen bilden mit den Lamellen

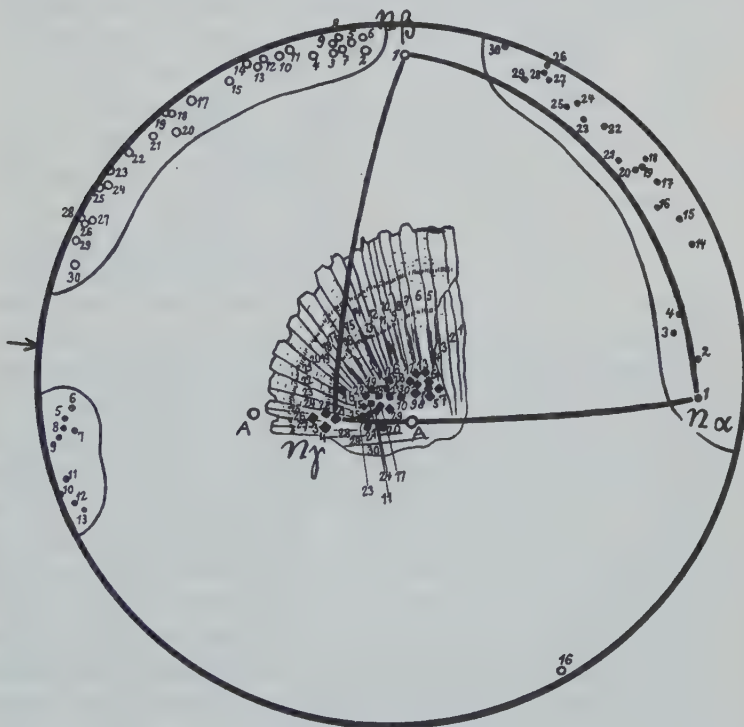


Fig. 11.

1—4 etwa einen Winkel von rund 30° . Die restlichen Tafeln nähern sich, z. T. auch etwas gegeneinander geneigt, wieder mehr der Mitte. Daraus geht hervor, daß die Baryttäfelchen nicht vollkommen gleichmäßig aufeinander gelagert sind, sondern hier und da kleine Drehungen um die b -Achse eintreten. Da zuweilen mehrere benachbarte Individuen im selben Sinne abweichen, kann also auch der Fächerkamm nicht immer in der Symmetrieebene des Fächers bleiben, d. h. auch er folgt einer \pm aus- und eingebogenen Linie, was in der Tat auch makroskopisch zu erkennen ist.

c) Zonarbau und Chemismus der Einzelkristalle und Fächeraggregate.

An den durchsichtigen Einzelkristallen der älteren Generation ist schon mittels Lupenbeobachtung, deutlicher unter dem Mikroskop, ein Zonarbau zu erkennen. Vollkommen durchsichtige Partien wechseln mit dünnen Lagen ab, die offenbar andere Lichtbrechungsverhältnisse besitzen, z. T. auch eine graubraune Trübung aufweisen. Die gleiche Erscheinung wurde auch in den Kristallfächern beobachtet und hier eingehender studiert. In Schnitten $\perp (001)$ ist hier der Zonenaufbau bei bekreuzten Nicols in Form von nahezu konzentrischen Ringen zu beobachten, die sich durch geringere Doppelbrechung gegenüber den reinen Schwerspatpartien auszeichnen und ziemlich gleichmäßig durch den ganzen Fächer hindurchgehen. Meist sind diese Zonen sehr schmal, manchmal aber auch breiter, vgl. Taf. 1, Fig. 3. In den Schnitten $// (001)$ sieht man, daß diese Zonen Anlagerungen in der Prismenzone des Baryts entsprechen. Sie schieben sich, beginnend aus kleinen Anfängen, am unteren Ende des Fächers spitzbogenförmig übereinander und gehen durch den ganzen Querschnitt hindurch, ohne sich durch die partial orientierten Subindividuen der Ränder merklich stören zu lassen (Taf. 2, Fig. 1). Dabei folgen ihre Spitzen genau der Fächersymmetrieebene in einer Gratabahn, die auch als feiner Riß wahrzunehmen ist (Taf. 2, Fig. 2). Die Doppelbrechung dieser grauen Zone wurde in einem Querschnitt $// (001)$ mit Hilfe des Berek-Kompensators zu 0,003 ermittelt. Bei Beobachtungen nur mit Polarisator ließ sich feststellen, daß bei einer Einstellung von $n_\beta \perp$ zur Schwingungsrichtung des Polarisators der Zonenbau durch das Auftreten eines Chagrins ebenfalls erkennbar wird. Es bestehen also zwischen dem n_γ des Baryts und den in gleicher Richtung schwingenden Vektoren der Zonen kleine Unterschiede im Brechungsquotienten, und zwar konnte mit Hilfe der Beckeschen Lichtlinie festgestellt werden, daß die Lichtbrechung für den parallel schwingenden Vektor der dünnen Zonen höher sein muß, als n_γ des Baryts. Ist n_β des Baryts $//$ zur Polarisator-Schwingungsrichtung gestellt, so verschwindet der Zonenbau, ein Zeichen, daß hier die Brechungsverhältnisse in beiden Medien die gleichen sind.

Zur Identifizierung dieser eingelagerten Substanz wurden verschiedene Wege eingeschlagen.

Zunächst wurde eine Beleuchtung von unzerstörten Kristallen, Kristallpulver, Anschliffen und Dünnschliffen im ultravioletten Lichte unter der Quarzlampe vorgenommen, wobei gleichzeitig auch der

derbe Baryt der primären Gangfüllung der Bestrahlung ausgesetzt wurde. Hierbei zeigte sich, daß die Kristalle im Gegensatz zu dem dunkelviolettl bleibenden Rohbaryt bläulichweiß mit violetterm Schimmer an den Kristallspitzen aufleuchteten, während das Kristallpulver blaß violett gefärbt erschien. An- und Dünnschliffe ließen nichts Neues erkennen. Das unterschiedliche Verhalten der Kristalle gegenüber dem derben Baryt könnte auf spurenhafte Beimengungen eines Schwermetalles oder anderer Elemente hindeuten. Phosphoreszenz trat nicht ein.

Die von Herrn Dr. Ensslin, Clausthal, in freundlicher Weise durchgeführte quantitative Analyse ergab folgende Gehalte:

Ba	$= 58,51\%$	entsprechend	$99,43\%$	$BaSO_4$
Ca	$= 0,08\%$	entsprechend	$0,27\%$	$CaSO_4$
Sr	$= \text{Spur}$			
SO_4	$= 40,82\%$			
SiO_2	$= 0,38\%$			
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	$= 0,23\%$			
<hr/>				
Sa.	$= 100,02\%$			

Man könnte nach diesen Ergebnissen vermuten, daß die in ihrer Optik vom Baryt verschiedenen Zonen Ca - oder Sr -reicher wären. Jedoch lehrt allein schon ein Vergleich mit den optischen Konstanten der hierfür in Frage kommenden Minerale Cölestin, Anhydrit oder auch Gips ganz gleich, ob isomorphe Mischbarkeit möglich ist oder nicht, daß für Strontiumsulfat, wie auch für den Gips die Lichtbrechung der dem Baryt eingelagerten Substanz zu hoch ist, wohingegen der niedrige Wert der Doppelbrechung für den Anhydrit unmöglich ist.

Übrigens kommt auch das mit Baryt isomorphe Bleisulfat nicht in Frage, da dessen Doppelbrechung mit der des Schwerspates übereinstimmt, außerdem auch deshalb nicht, weil Pb -haltige Erze auf dem Gange der Grube »Silberbach« und in dessen Umgebung fehlen.

Da also das Bild der quantitativen Analyse noch keine Möglichkeit zur Deutung des Zonenbaues eröffnete, wurde durch qualitative röntgenspektroskopische und optisch spektroskopische Analyse nachgeprüft, ob und welche Elemente der Erfassung durch die quantitative chemische Analyse entgangen sein konnten.

Die Auswertung der im Göttinger Mineralogischen Institut unter freundlicher Anleitung von Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt ausgeführten Röntgenspektrolaufnahme gibt Tabelle VI. Sie zeigt, daß auf diesem Wege lediglich das Vorhandensein deutlicher Mengen Strontium sichergestellt ist.

Tabelle VI.

Röntgenspektralaufnahme der Barytfächer von Stolberg.

(Cu-Antikathode; Spalt = 0.18 mm; Reflexion an Steinsalzgitter;
130—140 V; 9—13 MA; Bereich 4—25°; Belichtung 10 Min. pro Grad;
Journal Nr. 39ⁿ.)

Inten- sität	Ablesung am Maß- stab mm ¹⁾	Differenz gegen $CuK\beta_2$	Winkel gefunden	Element	Linie	Winkel berechnet ²⁾	Diffe- renz
Kante	44,5	— 55,5	4° 57'	Ag	K abs.	4° 57'	0'
2	62,7	— 37,3	7° 58'	Sr	$K\beta_1$	7° 59'	— 1'
5	68,3	— 31,7	8° 54'	Sr	$K\alpha_1$	8° 54'	0'
3	68,7	— 31,3	8° 58'	Sr	$K\alpha_2$	8° 58'	0'
Kante	71,2	— 28,8	9° 23'	Br	K abs.	9° 23'	0'
Kante	74,4	— 25,6	9° 55'	Ag	IIK abs.	9° 56'	— 1'
1	94,7	— 5,3	13° 17'	Zn ³⁾	$K\beta_1$	13° 17'	0'
6	100,0	0,0	14° 10'	Cu	$K\beta_2$	14° 10'	0'
10	100,8	+ 0,8	14° 18'	Cu	$K\beta_1$	14° 17'	+ 1'
3	103,5	+ 3,5	14° 45'	Zn	$K\alpha_1$	14° 45'	0'
2	103,7	+ 3,7	14° 47'	Zn	$K\alpha_2$	14° 47'	0'
6	109,8	+ 9,8	15° 48'	Cu	$K\alpha_{3,4}$	15° 47'	+ 1'
10	110,3	+ 10,3	15° 53'	Cu	$K\alpha_1$	15° 51'	+ 2'
10	110,6	+ 10,6	15° 56'	Cu	$K\alpha_2$	15° 54'	+ 2'
3	123,6	+ 23,6	18° 6'	Sr	IIK α_1	18° 5'	+ 1'
5	124,0	+ 24,0	18° 9'	Fe	$K\beta_1$	18° 9'	0'
Kante	129,3	+ 29,3	19° 2'	Br	IIK abs.	19° 3'	— 1'
6	135,6	+ 35,6	20° 5'	Fe	$K\alpha_1$	20° 5'	0'
4	135,9	+ 35,9	20° 8'	Fe	$K\alpha_2$	20° 8'	0'
2	144,7	+ 44,7	21° 36'	Ba	$L\gamma_4$	21° 36'	0'
2	148,5	+ 48,5	22° 14'	Ba	$L\gamma_3$	22° 14'	0'
3	148,8	+ 48,8	22° 17'	Ba	$L\gamma_2$	22° 17'	0'
6	155,7	+ 55,7	23° 25'	Ba	$L\gamma_1$	23° 25'	0'
4	166,6	+ 66,6	25° 14'	Ba ⁴⁾	$L\beta_2$	25° 14'	0'

1) 6,02 mm = 1°.

2) Nach N. L. Thomassen, Kjemisk Röntgenspektrografi, Statens Råstoffkomité, Publik. Nr. 21, Oslo 1926; M. Siegbahn, The Spectroscopy of X-Rays, London 1925 und A. E. Lindh, Röntgenspektroskopie, Handb. d. Experimentalphysik. Bd. 24, 2. Teil, Leipzig 1930.

3) Zn, Cu und zum größeren Teile auch Fe sind fremde Linien von der Strahlung der Antikathode und des Röhrenmaterials.

4) Da es nur auf den Nachweis etwa vorhandener Beimengungen im Baryt ankam, wurde das Gebiet der La- und L β -Linien des Bariums nicht in die Aufnahme einbezogen.

Die qualitative optische Spektralanalyse, welche Herr Dr. Clemens Peters vom Mineralogischen Institut der Universität Göttingen freundlichst mittels Hilgerspektrograph E_1 nach der von R. Mannkopf und ihm ausgebildeten Methode (16) im Bogenspektrum im ultravioletten Gebiet ausführte, bewies ebenfalls nur die Anwesenheit von *Ca* und *Sr*.

Eine Trennung der Zonen mittels schwerer Lösungen zur Erzielung einer Anreicherung konnte trotz vielfacher Versuche auch unter Anwendung der Zentrifuge noch nicht erreicht werden.

e) Verwachsungsart und räumliche Anordnung der Kristalle im Drusenraum.

Nach Besprechung der Morphologie der Einzelkristalle und Fächeraggregate und ihrer chemischen Zusammensetzung mögen noch einige Bemerkungen über die Anordnung der Barytneubildungen im Drusenraum allgemein, sowie über einige weitere bemerkenswerte Verwachsungsarten angeschlossen werden.

Hinsichtlich der Wachstumsrichtung waren die Kristallaggregate nicht beschränkt. Sie bildeten sich auf nahezu horizontaler Unterlage von unten nach oben wachsend, hingen vertikal von der Firste herunter oder ragten senkrecht zur Einfallsebene des Hangenden oder Liegenden diagonal in den Drusenraum hinein.

Dabei waren die fächerartigen Kristallgruppen stellenweise vereinzelt mit mehr oder weniger großen Abständen auf ihrer jeweiligen Unterlage angeordnet (Taf. 3, Fig. 1). Andernorts häuften sie sich, saßen dicht gedrängt neben- und übereinander, in letzterem Falle ziemlich große Massen und Kristallrasen bildend (Taf. 3, Fig. 2). Dies konnte besonders in einer ins Liegende hineinsetzenden Kluft im vorderen Teile und in einer Verengung am westlichen Ende des Drusenraumes (siehe Fig. 5) beobachtet werden.

Die in vertikaler Richtung gewachsenen Kristalle bildeten hier stalaktitenartig aufgebaute Massen, die aus zahllosen, untereinanderhängenden Kristallgruppen (Taf. 4, Fig. 1) mit geringerer Ausweitung des Fächers bestanden. Dabei waren die wie Moos herabhängenden Strähnen aneinandergereihter Kristalle teilweise innen hohl (Taf. 5, Fig. 5 und 6). Auch von unten nach oben wachsende Kristalle waren zu röhrenartigen Gebilden aneinandergereiht (Taf. 5, Fig. 1 und 2), die sich bei zunehmender Höhe über der Unterlage unter dem Einflusse der Schwerkraft krümmten und allmählich nach unten umbogen (Taf. 5, Fig. 3). Ebensowenig wie in der Wachstumsrichtung war eine Bevorzugung bezüglich der stofflichen Beschaffenheit der Anwachsfläche

(Unterlage) zu bemerken. Das Nebengestein im Hangenden und Liegenden war in gleicher Weise von Kristallen besät, wie die von der Firste oder den Stößen aus in den Hohlraum ragenden Gangteile, von denen sowohl reine Schwerspatpartien wie auch derbe Flußspataggregate oder mehr oder weniger umgewandelte Spateisenmassen in genau demselben Maße von Kristallen besetzt wurden. Auch die am Boden liegenden Trümmer von Nebengestein wurden überkrustet (Taf. 5, Fig. 2) und zusammengekittet. Verschiedentlich waren die an den Stößen im Hangenden und Liegenden oder in der Firste eingeklemmten Bruchstücke von Gangmasse oder Nebengestein zunächst mit einer dünnen, manchmal feinkristallinen, zuweilen aus deutlich erkennbaren Kristallindividuen aufgebauten Schwerspatkruste überzogen, auf der sich alsdann erst, je nach Maßgabe des zur Verfügung stehenden Raumes, größere Kristallaggregate in der oben beschriebenen Form ansiedelten. Wo die Oberseite solcher Bruchstücke mit dem vorerwähnten eisenschüssigen Lehm oder Eisenocker bedeckt war, wurden auch diese vielfach erst mit einer dünnen Barytkruste überkleidet, die größeren Kristallen alsdann als Wachstumsunterlage diente. An der \pm geneigten Unterseite der eingeklemmten Bruchstücke zeigten die feinkristallinen Barytüberzüge gelegentlich zahlreiche, winzige Ansätze zur Bildung kleiner Stalaktiten.

Klüfte, Höhlungen und Taschen in der teilweise mächtig zerklüfteten Gangmasse, sowie im Nebengestein, die Ausmaße bis zu einem Decimeter besaßen, waren manchmal schon so dicht von den größeren Kristallfächern erfüllt, daß das Bild einer durch jüngeren, deszendenden Schwerspat verheilten Gangbreccie nahezu vollkommen war. Bei fortgesetzter Auskristallisation des Barytes wären im Laufe der Zeit auch die noch offenen Zwickel und Höhlungen der Kristalldrusen erfüllt worden, so daß schließlich eine fast vollkommen kompakte Masse als Verkittungsmaterial zwischen den älteren Bruchstücken vorliegen würde.

An einigen Stellen waren bei der Ausfüllung solcher Taschen und Hohlräume im Gang oder im Nebengestein deutlich die beiden Hauptphasen der Barytabcheidung wahrzunehmen. Die ältere Mineralfolge bestand aus kleinen Schwerspattafeln, die mit Manganmulm oder Brauneisen eine feinkörnige, poröse Masse bildete und in der gelegentlich Klumpen eines eisenschüssigen Tones eingebettet waren. Letztere waren gewöhnlich von einer Schicht feinkristallinen Bariumsulfates umgeben, die wohl vorübergehend wasserabdichtend wirkte, so daß die umschlossenen Lehmklumpen zusammenschrumpfen konnten (Taf. 5, Fig. 4, unten).

Hierdurch entstand ein Hohlraum zwischen dem Lehmkörper und der ihn ursprünglich eng umhüllenden Kruste, in dem sich wiederum neue winzige Barytkristalle ansiedeln konnten. Gelegentlich wurde der Lehmkern durch Wasser, die von Rissen aus in das Innere der lehmgefüllten Schwerspatkapseln drangen, vollkommen fortgeführt, so daß dem vergrößerten Hohlraum entsprechend auch größere Kristallneubildungen in den Kammern zur Ausbildung gelangten (Taf. 5, Fig. 4, oben). Über der beschriebenen älteren Generation von kleinen, mit Manganoxyd und Brauneisen vermengten Baryten folgte alsdann eine dünne Schwerspatkruste, auf welcher in 2. Generation recht beträchtliche Barytkristallflächen angesiedelt waren.

Schließlich ist noch zu bemerken, daß die Neubildung von Schwerspatkristallen sich nur in dem unterhalb der in der Skizze (Fig. 5) eingezeichneten horizontalen Linien liegenden Teil des Drusenraumes häufte, während sie in dem sich darüber wölbenden Teile nur spärlich entwickelt waren.

Im Bereiche der genannten Horizontalen waren die Kristallaggregate in mehreren wagerechten Reihen im Abstände von wenigen Zentimetern angeordnet. Scheinbar lagen sie dicht unterhalb des jeweiligen Wasserspiegels der in der Druse angesammelten Wasser, welcher im Mittel wohl etwa in der Höhe der eingezeichneten Niveaulinie lag und periodisch schwankte. (Möglicherweise stieg er bei zunehmenden Niederschlägen im Frühjahr und Herbst und sank im Sommer bei Trockenheit und im Winter bei Frostwetter.) Manche der bei höherem Wasserstande gebildeten Kristallgruppen dieser Zone überzogen sich, während sie mit sinkendem Wasserstande oberhalb des Wasserspiegels lagen, mit einer Eisen- und Manganoxyschicht, die von den an den Stößen niederrinnenden Sickerwässern auf ihnen abgesetzt wurde, worauf bei abermaligem Anstieg der Wasser eine neue Generation kleinerer Kristalle ausgeschieden wurde.

IV. Bemerkungen zur Genesis der Barytneubildungen.

Die Tatsache, daß noch zur Zeit der Besichtigung des Drusenraumes der Absatz feinkristalliner Barytmassen aus Tropfenwässern in statu nascendi beobachtet werden konnte, beweist, daß in den besprochenen Barytkristallen sehr jugendliche bis rezente Bildungen aus deszendenden Wässern vorliegen.

Weiter kann auf Grund des geologischen Befundes als sicher angenommen werden, daß die Hauptmenge der Kristalle unter dem Wasserspiegel in stagnierendem Wasser entstand.

Da es nun möglich war, die im Drusenraum zusitzenden Tropfwässer aufzufangen und außerdem die stagnierenden Wässer aus einem in der Nähe liegenden, wassererfüllten Gesenk zu erhalten, gelang es, auch den Chemismus der Wässer näher zu verfolgen (vgl. Tab. VII).

Tabelle VII.

Wasseranalysen. Grube »Silberbach« bei Stolberg.
(Analytiker Dr. P. Schächterle, Clausthal.)

	Wasser	
	aus der Druse	aus dem Gesenk
Rückstand von 1 l Wasser bei 110° getrocknet	0,1305 g/l	0,1165 g/l
Rückstand geglüht über 110°	0,0865 g/l	0,0590 g/l
<i>Fe</i> ''	0,0028 g/l	0,0014 g/l
<i>Ba</i> ''	0,0033 g/l	0,0007 g/l
<i>Ca</i> ''	0,0247 g/l	0,0110 g/l
<i>Mg</i> ''	0,0006 g/l	0,0016 g/l
<i>Na</i> ''	0,0086 g/l	0,0134 g/l
<i>Cl</i> '	0,0090 g/l	0,0110 g/l
<i>SO</i> ₄ ''	0,0324 g/l	0,0185 g/l
<i>HCO</i> ₃ aus der Differenz	0,0831 g/l	0,0383 g/l
Millimol <i>Fe</i>	0,0466	0,0251
" <i>Ba</i>	0,0240	0,0051
" <i>Ca</i>	0,6164	0,2745
" <i>Mg</i>	0,2714	0,0658
" <i>Na</i>	0,3739	0,5826
Sa. Millimol	1,3323	0,9531
Millimol <i>Cl</i>	0,2538	0,3102
" <i>SO</i> ₄	0,3373	0,1926
" <i>HCO</i> ₃ aus der Differenz	1,3623	0,6282
Sa. Millimol	1,9534	1,1310
Milliäquivalente <i>Fe</i>	0,0932	0,0502
" <i>Ba</i>	0,0480	0,0102
" <i>Ca</i>	1,2328	0,5490
" <i>Mg</i>	0,5428	0,1316
" <i>Na</i>	0,3730	0,5826
Sa. Milliäquivalente	2,2907	1,3236
Milliäquivalente <i>Cl</i>	0,2538	0,3102
" <i>SO</i> ₄	0,6746	0,3852
" <i>HCO</i> ₃ aus der Differenz	1,3623	0,6282
Sa. Milliäquivalente	2,2907	1,3236

Dazu ist noch zu bemerken, daß die Temperatur der Tropfwässer und der stagnierenden Wässer zur Zeit der Probeentnahme etwa 11°C betrug. Als herrschender Bildungsdruck ist Atmosphärendruck anzunehmen. Die Kohlensäure ist in der Analyse durch Differenz gefunden. Es wurde an Ort und Stelle bei der Probenahme aber auch freie CO_2 wenigstens qualitativ nachgewiesen. Die quantitative Bestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da kein Grubenlaboratorium vorhanden war und mit der Möglichkeit eines solchen Falles nicht von vornherein zu rechnen war.

Das Analysenbild zeigt, daß die Tropfwässer *Ba*-reicher als die Wässer aus dem Gesenk sind. Die höhere Löslichkeit des Bariums ist vom höheren Kohlensäuregehalt abhängig. Die Abgabe wohl namentlich der freien Kohlensäure bedingt das Ausfallen von *Ba* als BaSO_4 und den Niederschlag von *Ca* z. T. als Gips, und mit etwas *Mg* als schwach dolomitisches *Ca*-carbonat, *Fe* dürfte als Eisenhydroxyd in Form von Brauneisen gefällt werden.

Daß sich zunächst bei der Barytausfällung eine Generation von sehr kleinen Einzelkristallen bildete, mag durch anfänglich geringe Keimzahl und Konzentration der Lösung bedingt sein. Erst mit Erhöhung der Konzentration und der damit verbundenen Keimvermehrung verstärkt sich der Schwerspatabsatz, und die Neigung zur Aggregatbildung größeren Ausmaßes nahm überhand. Wichtig ist dabei, daß sowohl die Kristalle als auch die Fächeraggregate mit dem Ende eines größten Kristalldurchmessers, nämlich der *b*-Achse, auf ihrer Unterlage aufsitzen, wodurch die Streckung der Kristalle nach *b*, sowie der tafelige Habitus bedingt und der Mutterlauge die größte Oberfläche zugekehrt wird, eine Erscheinung, die schon mehrfach beobachtet wurde, z. B. von Holzner (17) und Johnsen (18). Bei den Kristallfächern werden allerdings die größten Flächen (001), (01.31) und (018) als Anlagerungsflächen der einzelnen Lamellen benutzt, demzufolge ist aber als nächstgrößte Oberfläche die Vertikalprismenzone gegen die Mutterlauge gerichtet.

V. Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse.

Schwerspatsneubildungen in einem tektonisch bedingten, etwa 25 m unter Tage liegenden Drusenraume auf dem Schwerspatgang der Grube »Silberbach« bei Stolberg wurden einer eingehenden kristallographischen, gefügekundlichen und chemischen Untersuchung im Zusammenhange mit den bei ihrer Bildung herrschenden physikalisch-chemischen Bedingungen unterzogen.

Neben einer älteren Generation von Einzelkristallen, die dünntafelig nach der Basis ausgebildet sind und außer (001), (100), (010), (110), (540), (102), (011) und (018), die für Schwerspat neue Form (0.1.31) zeigen, wurden jüngere flach linsenförmige Kristallfächer festgestellt. Diese sind bisher in gleicher Ausbildung vom Schwerspat noch nicht bekannt. Ihre Tracht steht in enger kristallographischer Beziehung zu den Einzelkristallen älterer Generation, deren Flächenelemente mit Ausnahme von Abweichungen in der vertikalen Prismenzone an den Fächeraggregaten wiederzuerkennen sind. Der Einfluß der Flächen, besonders der Fläche (0.1.31) auf die Ermöglichung des Fächerbaues wurde betont. Zum ersten Male wurden an diesen Kristallgruppen Aggregattrachtbestimmungen vorgenommen, die einen Vergleich mit ähnlichen Schwerspataggregationen von Alston Moor vorzunehmen gestatteten.

Die gefügekundlichen Untersuchungen mit dem *U*-Tisch zeigten die Abhängigkeit der äußeren Fächerform vom inneren Aufbau der Einzeltafeln an. Es liegt ein Wachstum höherer Ordnung vor insofern, als die Einzellamellen bereits fächerförmige Anordnung von Subindividuen im Inneren mit Drehung um *c* aufweisen, und die so gebauten Tafeln ihrerseits wieder zu mehreren mit einer Drehung um eine der *a*-Achse parallelen Drehungsachse (daher *a*-Fächer) aneinandergereiht sind.

Bemerkenswert war ferner die Feststellung von Einlagerungszonen in Kristall- und Fächeraggregaten, die in ihrem optischen Verhalten vom Baryt deutlich erkennbar abweichen.

Durch Bestrahlung mit ultravioletem Lichte und auf chemischem, röntgenspektroskopischem und optischspektroskopischem Wege wurde versucht, die Einlagerungssubstanz dieser Zonen zu bestimmen, ohne daß dieses Problem gelöst wurde. Dabei ergab sich, daß außer $BaSO_4$ nur geringe Mengen *Ca* und *Sr* in den Kristallen enthalten sind.

Die Bildung der Kristalle vollzog sich bei geringer Temperatur und Atmosphärendruck aus deszendenden Wässern, deren Zusammensetzung Tab. VII zeigt.

Es ist damit gelungen, den vorliegenden Kristall- und Aggregattrachten genaue Bildungsbedingungen zuzuordnen, was nur in den seltensten Fällen möglich ist.

Literaturverzeichnis.

1. Buschendorf, Fr., Genetische und kristallographische Betrachtungen über einige jugendliche Barytbildungen. Fortschr. Min., Krist. u. Petr. **15**, 56. 1931 und Ztbl. Min. **1930**, Abt. A, S. 466.
2. Lossen, K. A., Metamorphische Schichten aus der paläozoischen Schichtenfolge des Osthazses. Z. geol. Ges. **21**, 282. 1869.

3. Beyrich, E., u. Lossen, C., Erläuterungen zur geologischen Spezialkarte von Preußen, Nr. 257, Bd. VI, Blatt 4. Blatt Stolberg, S. 9.
4. Herschenz, O., Untersuchungen über Harzer Baryte. Z. Naturw. 61, 198. Halle 1888.
5. Stahl, A., Die Gänge des Ostharzes. Z. pr. Geol. 1918, 97.
6. Dahlgrün, Fr., Zur Klassifikation der jungpaläozoischen Erzgänge des Harzes. Jb. d. Hall. Verb. f. d. Erforschung d. mitteldeutschen Bodenschätze und ihre Verwertung. 8, Lief. 2, 166. 1929.
7. Berg, G., Über den Begriff der Rejuvenation und seine Bedeutung für die Beurteilung von Mineralparagenesen. Z. pr. Geol. 1928, 17.
8. Johnsen, A., Biegungen und Translationen. N. Jb. Min. II, 133. 1902.
9. Hornung, F., Ursprung und Alter des Schwespat und der Erze im Harz. Z. geol. Ges. 1905, 291.
10. Helmhacker, Denkschr. Wien. Akad. math.-nat. Kl. 32, Abt. 2, 1872.
11. Becke, F., Über Kristalltracht. Verh. Ges. D. Nat. u. Ärzte. 79. Vers. Dresden 1907.
12. Chudoba, K., Die Trachterfassung nach der »Querschnittsmethode«. Zbl. Min. Abt. A, Nr. 6, S. 208—216. 1928.
13. Tertsch, H., Trachten der Kristalle. Forschung zur Kristallkunde, Heft 1, Berlin 1926.
14. Zedlitz, O., Trachtstudien an Kupferlasurkristallen verschiedener Paragenesen der Tsumebmine, Südwesafrika. Z. Krist. 71, 1. 1929.
15. Mügge, O., Über regelmäßige Verwachsungen von Barytocalcit und Witherit mit einer besonderen Varietät des Baryt. N. Jb. Min. 1895, I, S. 252 ff. speziell S. 260.
16. Mannkopf, R. und Peters, Cl., Über quantitative Spektralanalyse mit Hilfe der negativen Glimmschicht im Lichtbogen. Z. Physik 70, 444. 1931.
17. Holzner, J., Über die Aufwachsung der Kristalle. Z. Krist. 65, 161. 1927.
18. Johnsen, A., Untersuchungen über Kristallzwillinge und deren Zusammenhang mit anderen Erscheinungen. N. Jb. Min. Beil. 23, 237. 1907.

Eingegangen den 7. August 1931.

Tafelerläuterungen.

Tafel 1.

- Fig. 1. Baryt-a-Fächer aus dem Drusenraume der 10-m-Sohle-West der Grube »Silberbach« bei Stolberg. 1:1,49.
- Fig. 2. Von ihren Sitzen entfernte Fächeraggregate, links und rechts unten im Querbruch. 1,1:1.
- Fig. 3. Dünnschliff durch einen Baryt-a-Fächer von Stolberg parallel (100) der Einzellamellen. Nic. x. Vergr. 5fach.

Tafel 2.

- Fig. 1. Dünnschliff durch einen Baryt-a-Fächer von Stolberg parallel (001) einer Einzellamelle. Nic. x. Vergr. 66fach.
- Fig. 2. Derselbe Dünnschliff wie in Tafel 2, Fig. 1 bei stärkerer Vergrößerung, zeigt die Gratbahn, welcher die Zonenspitzen folgen. Nic. x; Vergr. 320fach.

Tafel 3.

- Fig. 1. Schwerspatfächer vereinzelt mit mehr oder weniger großen Abständen auf einer Schieferplatte (Wieder Schiefer) des Nebengesteins angesiedelt. 1:2.
Fig. 2. Kristallrasen von zahllosen kleinen Fächeraggregaten aus einer taschenförmigen Verengung am westlichen Ende des Drusenraumes. 1:2,6.

Tafel 4.

- Fig. 1. Stalaktitenartige Gebilde von kleinen Barytfächern. Fundort wie Tafel 3, Fig. 2; 1:2,8.
Fig. 2. Handstück aus der primären Gangfüllung des Schwerspatganges der Grube »Silberbach«. Flußspat (hellgrau) und Spateisen (dunkelgrau) als Zwickelfüllung sperrig gelagerter Schwerspattafeln. 1,05:1.

Tafel 5.

- Fig. 1. Röhrenartiger Stalagmit von kleinen Schwerspatfächern im Anfangsstadium der Bildung. 1:2.
Fig. 2. Stalagmit, wie Fig. 1, im fortgeschrittenen Bildungsstadium. 1:1,6.
Fig. 3. Röhrenartige Baryt-Stalagmiten unter dem Einflusse der Schwerkraft umbiegend. Die oberen Enden vereinigen sich und zeigen an der Unterseite gardinenähnliche Anhänge. 1:1,34.
Fig. 4. Unten: Einschluß zusammengeschumpften, eisenschüssigen Tones von einer Schicht feinkristallinen Schwerspates umkapselt. 1:3.
Rechter Teil des oberen Handstückes:
Nach Fortführung des Lehmeinschlusses sind im Inneren einer solchen Kapsel größere Barytneubildungen, meist ebenfalls in Fächerform, entstanden. 1:3.
Fig. 5. Dünnschliff, Nic. x, Stalaktit, wie Tafel 4, Fig. 1, längsgeschnitten. Vergr. 3fach.
Fig. 6. Dünnschliff, Nic. x. Stalaktit, wie Tafel 4, Fig. 1, quergeschnitten. Vergr. 3,5fach.
-

Die röntgenographische Bestimmung elastischer Spannungen in gebogenen Kristallen.

Von

S. Konobejewski und I. Mirer¹⁾.

Mit 18 Textfiguren.

Steinsalz und Gipskristalle wurden plastisch gebogen und hernach geradegebogen und bis zur Rekristallisationstemperatur erhitzt. In allen Fällen wurden Laueaufnahmen gemacht, deren Studium zu den Schlüssen führt, 1. daß das Raumgitter bei kleiner Abgleitung der Gleitlamellen gebogen wird, und 2. daß nach der Rekristallisation ein einheitlicher Kristall zu Kristallfragmenten, die dem deformierten Gitter ähnlich orientiert sind (Rekristallisationstextur), zerfällt und sich in ein mikrokristallinisches Aggregat verwandelt.

Lauediagramme von Metallen bestehen vielfach aus radial gestreckten Flecken oder aus langen Schweifen (Strichen). Diese Erscheinung wird Asterismus genannt und sowohl bei gegossenen, wie auch bei mechanisch bearbeiteten Metallen beobachtet, und gilt bekanntlich als Hinweis auf die Anwesenheit von elastischen Spannungen in den Metallkernen. Da der Asterismus offensichtlich die Folge einer Reflexion von Röntgenstrahlen an den gebogenen Kristallflächen ist (oder auch an den mosaikartig aufgebrochenen Flächen), so sind die mit ihm verknüpften Deformationen als solche elastische Biegungen von Kristallamellen zu betrachten. Die mit der Störung der Atomordnung an der Grenze zwischen zwei gebogenen Schichten (Polanyi (1), Dehlinger (2)) verknüpften Deformationen der zweiten Art werden offensichtlich in der Erscheinung des Asterismus nicht beobachtet und äußern sich in einer Verbreiterung der Debye-Scherrer-Linien infolge Reckung, wie auch in der von Mark und Hengstenberg (3) entdeckten Erscheinung der Intensitätsänderung von Reflexionen aufeinanderfolgender Ordnungen an einer Fläche.

Die Biegung von Kristallamellen ist eine Folge ihres gegenseitigen Gleitens. Nach Polanyi stellt jede Gleitung eine Biegegleitung dar. Die Biegung der abgleitenden Lamellen (die sozusagen makroskopische Biegung) ist nicht die einzige bei der Gleitung. Höchstwahrscheinlich

1) Aus dem Russischen übersetzt von E. Kronmann.

finden an der Grenze zwischen den Lamellen benachbarter Gebiete Gitterbiegungen statt (Taylor (4)), die sich ebenfalls in der Form von Asterismus auf dem Röntgenogramm äußern¹⁾.

Die im gebogenen Kristallgitter angehäuften elastischen Spannungen stellen einen wesentlichen Teil der Gesamtspannungen der Metalle dar. Ihr völliges Verschwinden bei der Rekristallisation befreit das Metall von der Reckung und stellt seinen Normalzustand wieder her. Obgleich das Studium des Asterismus an Hand von Röntgenogrammen große Bedeutung für die Praxis haben müßte, wurde er nur verhältnismäßig wenig untersucht.

Die unternommenen Versuche, die Größe der elastischen Spannungen auf Grund von Röntgenogrammen quantitativ oder zumindest qualitativ (beispielsweise nach der Länge der Schweife) zu bestimmen, können nicht als stichhaltig betrachtet werden. Die Erscheinung muß an einem einfacheren Objekte, als es ein polykristallines Metall ist, studiert werden.

Aus diesem Grunde schien es uns zweckmäßig, eine sorgfältige Untersuchung von Röntgenogrammen deformierter Kristalle vorzunehmen, um diejenigen Gitteränderungen, die mit dem Vorhandensein von Restspannungen zusammenhängen und nach denen die letzteren einfach berechnet werden können, aufzusuchen und eventuell auch zu messen.

Als Deformationsart wurde die Biegung gewählt. Das Röntgenbild plastisch gebogener Kristalle bildete in erster Linie Gegenstand der Untersuchungen von Groß (6) (7) und Leonhardt (8). Die Grundprobleme, die das Wesen der plastischen Biegungsdeformation anbetreffen, wurden von Mügge, Tammann, Groß, Polanyi, Sachs, Joffe u. a. diskutiert. Nach Meinung der Mehrzahl dieser Forscher (Polanyi u. a.) verläuft die Biegung eines Steinsalzkrystals derart, daß einzelne, einer bestimmten kristallographischen Fläche (T) parallel verlaufende Kristallschichten in einer bestimmten, in dieser Fläche liegenden Richtung (t) auseinandergleiten, wobei die Schichten beim Gleiten um die Achse (f), die ebenfalls in der Gleitebene rechtwinklig zur Gleitrichtung verläuft, gebogen werden. Die Gesamtheit dieser drei kristallographischen Elemente wird das T - t - f -System genannt. Den verbogenen Schichten, falls sie von endlicher Dicke sind, sind elastische Spannungen und potentielle Energie eigen, sie haben folglich die Tendenz sich gerade zu biegen. Da

1) Desselben Ursprunges ist wahrscheinlich der in den Röntgenogrammen von Metallen bei relativ geringer Streckung auftretende Asterismus, in welchen Fällen eine bedeutende Biegung der Gleitlamellen kaum zu erwarten ist. Nach Wever (5) fehlt der Asterismus aber bei geringer Kristalldeformation und es findet nur ein Breiterwerden der Flecken statt.

aber, wie Fig. 4 zeigt, die gedehnte Atomreihe der oberen Schicht an die gepreßte Reihe der unteren Schicht grenzt, wird in der Verschiebungszone die Regelmäßigkeit des Gitters gestört und ein weiteres Vor- oder ein Rückgleiten dieser beiden Schichten verhindert (5). Das führt einerseits zu einer Verfestigung und zweitens zu der

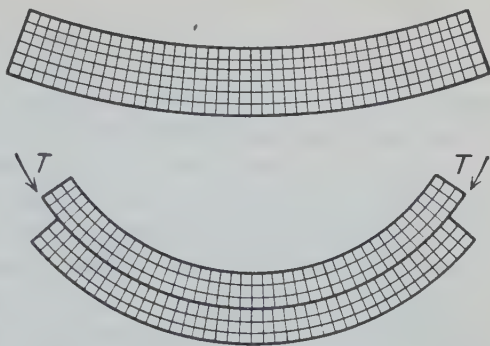


Fig. 4. Biegegleitung nach Polanyi.

sogenannten Blockierung, welche die Erhaltung von Kristallen abgeänderter Gestalt, die mit den Restspannungen zusammenhängt, unterstützt. Es ist anzunehmen, daß ein ähnlicher Mechanismus der plastischen Deformation auch in Kristallen der polykristallinen Metalle vorliegt, in welchem Falle sich an die intragranulare Blockierung noch Freiheitsbeschränkung durch benachbarte Körner (intergranulare Blockierung) anschließen kann.

Die Größe dieser Art von elastischen Spannungen hängt von zweierlei Ursachen ab. Erstens von der Dicke der verbogenen Schicht (bei gegebenem Krümmungsradius), infolgedessen sind die elastischen Spannungen desto kleiner, je größer die Zahl der gleitenden Schichten. Zweitens von der »Abgleitung« einer Schicht der anderen gegenüber. (Falls die Länge der Grenze zweier Schichten vor dem Gleiten gleich a und danach $a + \Delta a$, die Schichtdicke d und der Krümmungsradius R ist, so beträgt die Abgleitung $g = \Delta a/a \cdot R/d$.)

Wenn wir annehmen, daß die Schichtzahl groß, die Dicke einer jeden Schicht dagegen klein ist, so bleibt die Trennung des Kristalls in einzelne Schichten für das Auge unmerklich (unter dem Mikroskop sind die Grenzen der Gleitschichten deutlich wahrzunehmen), sie wird sich aber in der Änderung des meßbaren Winkels zwischen den äußeren Kristallflächen auswirken. Da eine solche Änderung in der Tat nicht beobachtet wird, so ist anzunehmen, daß entweder die Abgleitung (g) gering, oder der Mechanismus der plastischen Biegedeformation komplizierter ist, als oben angenommen. Beispielsweise nimmt Groß (7) an, daß in den gebogenen Schichten eine Faltenbildung auftritt und daß hierbei benachbarte Schichten unter Bildung von mondformigen Lücken, die mit kristallinischer Masse unregelmäßigen Aufbaues ausgefüllt werden, aufspalten.

Dieser Standpunkt nähert sich im wesentlichen der Vorstellung, daß der Kristall nach der Deformation sich in ein Kristall-Aggregat verwandelt. Zu diesem Schlusse führt auch die von Joffe (9) gegebene Vorstellung, daß bei der plastischen Deformation die Kristallschichten beim Gleiten sich um eine rechtwinklig zur Gleitfläche orientierte Achse drehen. Aus unseren im weiteren beschriebenen Versuchen ist jedoch zu schließen, daß bei geringer Biegung der regelmäßige Aufbau des Kristalls nicht gestört wird und daß eine Verwandlung des Kristalls in ein mikrokristallinisches Aggregat erst beim Ausglühen (Rekristallisation) stattfindet.

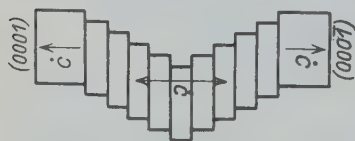


Fig. 2. Rein plastische Biegung nach Mügge.

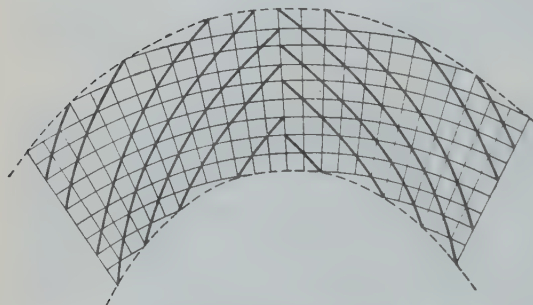


Fig. 3. Mögliche Biegleitung in NaCl.

Alle angeführten Betrachtungen sind von allgemeiner Art. In Beziehung auf steinsalzähnliche Kristalle müssen sie teilweise geändert werden, da ja im Steinsalz bekanntlich die Gleitflächen (110) und $(\bar{1}\bar{1}0)$ einen Winkel von 45° mit der Spaltfläche (010) bilden. Ein Gleiten entlang diesen Flächen beim Biegen einer Kristallmelle 010 führt sowohl zu der Blockierung (Fig. 1), wie auch zu rein plastischer Biegung (Fig. 2).

Fig. 3 zeigt schematisch eine Kombination der elastischen Biegung mit dem Gleiten längs der Fläche (110) . Es ist zu sehen, daß die Krümmung des ganzen Kristalls nicht der elastischen Biegung des Gitters entspricht.

In der Arbeit von Leonhardt (8) werden Lauediagramme deformierter Steinsalzkristalle untersucht und einem Vergleich mit dem theoretisch berechneten Gange des beim Rotieren des Kristalls reflektierten Strahlenbündels unterzogen. Leonhardt stellte im großen und ganzen eine Übereinstimmung dieser Zeichnungen mit den gewonnenen Lauediagrammen fest. Eine Deutung seiner Ergebnisse kann sowohl vom Standpunkte von Groß wie auch vom Standpunkt der elastischen Biegung (Polanyi) erfolgen, da ja in beiden Fällen der Kristall als eine Schar rotationssymmetrisch um die Biegungsachse angeordneter Spiegel betrachtet werden

kann. Ein derartiges Bild sollte, bis auf die Vernachlässigung der elastischen Spannungen, richtig sein.

Als Versuchsobjekte wählten wir Steinsalz, Gips und Glimmer, den letzteren nur für Röntgenogramme rein elastischer Biegung. Von Gips standen uns zwei Arten zur Verfügung. Ein Exemplar ergab Lamellen (040), die nur streng längs der Achse [401] (wie es ähnlich Groß beschreibt) gebogen werden konnten. *T-t-f*-System: *T* (040), *t* [401], *f* [401]. Die Plättchen waren ziemlich spröde und sprangen oft beim Biegen. Die andere Gipsart dagegen besaß große Plastizität: Lamellen dieses Minerals konnten in beliebiger Richtung gebogen werden. Das Biegen wurde einfach mit der Hand vorgenommen. Der Krümmungsradius war: von 3--4 bis 40 mm. Das Steinsalz wurde in einigen Fällen vor dem Biegen geglüht, in anderen Fällen ungeglüht behandelt. Ein wesentlicher Einfluß des Glühens auf das Röntgenogramm wurde von uns nicht beobachtet. Die Plastizität wurde dem Steinsalz entweder durch Eintauchen in warmes Wasser oder durch Erhitzen bis 200—250° verliehen. Das Biegen wurde ausgeführt, indem das Kristallplättchen zwischen zwei Röhrenhälften gepreßt wurde, die durch Zerschneiden von zwei Röhren, die gut ineinander passten, längs der Röhrenachsen erhalten worden waren. Gewöhnlich diente die Richtung [400] als Biegungsachse, doch gelang es uns auch, das Steinsalz — unter einem viel stärkeren Druck, als bei der sonst üblichen Biegung — um die Achse [401] zu biegen. Die Durchmesser der zur Biegung benutzten Röhren schwankten zwischen 40 und 72 mm, die endgültige Plättchendicke betrug 0,4 bis 1,5 mm.

Die gebogenen Steinsalzplättchen besaßen die Gestalt von Zylindersegmenten. Die Spalttrichtung des Kristalls änderte sich beim Biegen nicht, die Kristalle konnten mit Leichtigkeit sowohl in Richtung der Zylinderradien, wie auch längs der Zylinderoberfläche gespalten werden. Hierbei wurde zuweilen ein spontanes Geradebiegen der abgespaltenen Kristalllamelle beobachtet (vgl. Fig. 4).

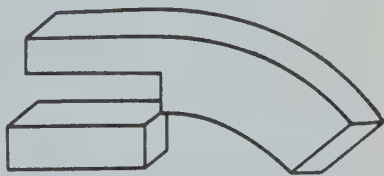


Fig. 4. Geradebiegung des abgespaltenen Teiles des NaCl-Kristalles.

Die gebogenen Steinsalzkristalle wurden dann wieder gerade gebogen. Das geschieht sehr leicht unter Wasser oder bei etwas erhöhter Temperatur (etwa 200°C), wobei die Spaltflächen und der Habitus des Kristalls derselbe bleiben, wie vor der Deformation. In einigen Fällen

bei verhältnismäßig geringer Biegung geschah das Geradebiegen schon bei Zimmertemperatur in Luft, z. B. bei dem ganz schwachen Drucke eines Gummistopfens, wenn der gebogene Kristall auf dem Tischchen der Lauekammer befestigt war. Es ist noch auf eine wohl bekannte Tatsache hinzuweisen, und zwar auf die spontane Biegung der von einem Steinsalzkristall abgespaltenen Lamellen. Dieser Umstand läßt darauf schließen, daß innerhalb des Kristalls in seinem normalen Zustande elastische Spannungen vorhanden sind, die nicht mit einer Biegung verknüpft sind.

Die auf die angegebene Art gebogenen *NaCl*-Kristalle untersuchten wir auch nach 3—4stündigem Erhitzen auf 600—800°. Oberhalb 730° tritt, wie mit Hilfe des Röntgenogramms ohne weiteres nachgewiesen werden kann, Rekristallisation ein, wonach die Kristalle nicht mehr so leicht geradegebogen werden können und bei diesbezüglichen Versuchen oftmals springen. In einigen Fällen gelang es uns aber auch, die geglähten Kristalle geradezubiegen (vgl. unten).

Die Präparate wurden, nachdem sie auf die eben geschilderte Art hergestellt waren, mit der Laueanordnung aufgenommen. Die Breite der ersten Blende betrug 0,5 und 1,0 mm, die der zweiten 1,0 und 0,3 mm, der Abstand zwischen beiden 65 mm. Die Divergenz des Strahlenbündels wurde durch das Messen der Fleckenbreite eines einfachen Lauediagramms bestimmt, was bei einer der Breite der zweiten Blende beinahe gleichen Kristalldicke praktisch ausreichende Genauigkeit ergab. Die Antikathode war aus Wolfram, die Spannung betrug 50—60 kV.

Die Röntgenogramme des elastisch deformierten Glimmers und der bleibend deformierten Gips- und Steinsalzkristalle weisen große Ähnlichkeit auf. Im allgemeinen waren die Flecken radial gestreckt, wobei die Flecken oder ihre »Schweife« desto länger sind, je kleiner der Krümmungsradius. Ihre Größe hängt auch von der Blendenbreite ab, und zwar wächst sie mit der letzteren. Besonders charakteristisch ist das Lauebild von deformiertem Gips (Biegungsachse [101]). Es sind darauf gestreckte Flecken, deren Länge desto größer ist, je mehr sich ihre Richtung der des Äquators nähert (rechtwinkelig zur Biegungsachse in Fig. 5 waagrecht), und desto kleiner, je kleiner ihr Winkel mit der Biegungsachse ist. Ferner eine senkrechte Reihe (parallel zur Biegungsachse), deren Flecken sich von den gewöhnlichen Laueflecken nur durch etwas größere Breite unterscheiden. Eine ähnliche Fleckenreihe ist auch in den Röntgenogrammen von Glimmer und Steinsalz zu beobachten, woraus auf eine in allen drei Fällen gleiche Lage der Kristallelemente dem Bündel gegenüber zu schließen ist. Etwas komplizierter sind die Aufnahmen des um

eine beliebige in der (010) Ebene orientierte Achse gebogenen Gipskristalles (vgl. Fig. 6, 7). Doch weisen sie in ihrer allgemeinen Art auch große Ähnlichkeit mit den regelmäßigeren Bildern von deformiertem Glimmer, Gips und Steinsalz auf.

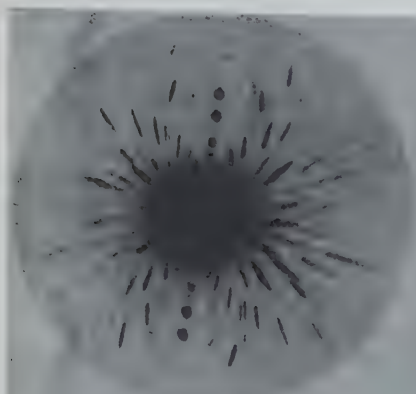


Fig. 5. Laueaufnahme des gebogenen Gipskristalles ($f = 101$).

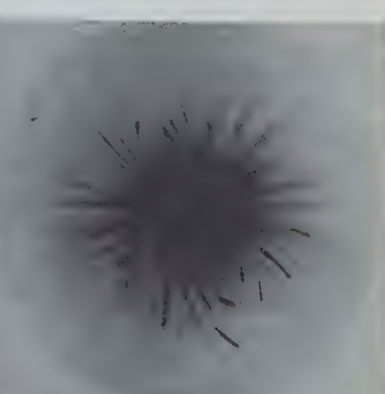


Fig. 6. Laueaufnahme des gebogenen Gipskristalles ($f \sim$).

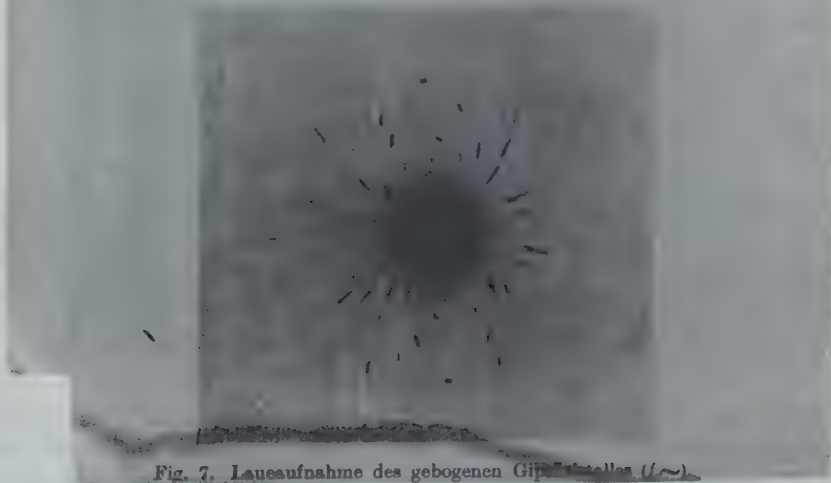
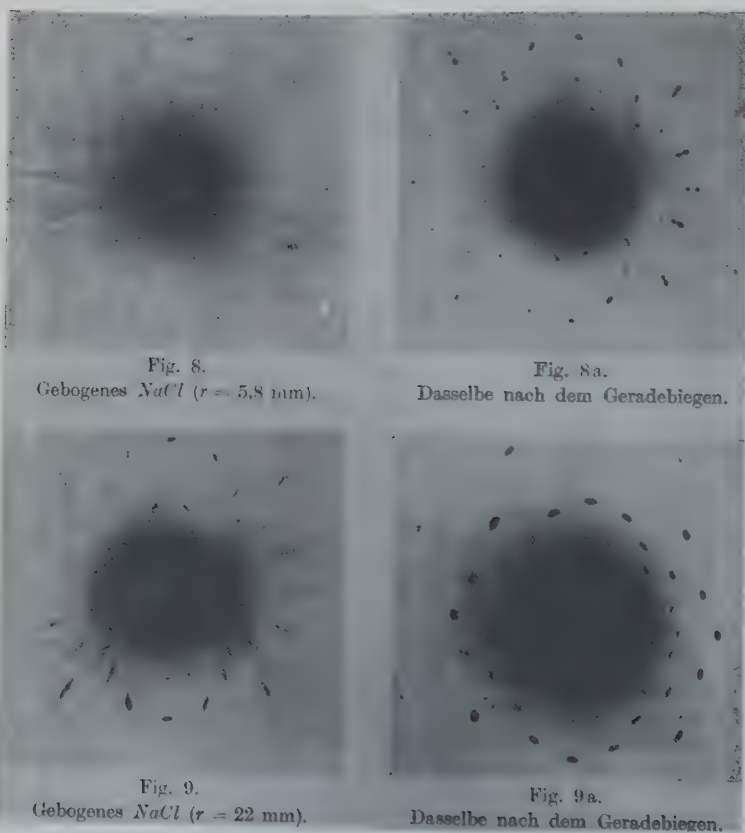


Fig. 7. Laueaufnahme des gebogenen Gipskristalles ($f \sim$).

Im folgenden werden Rechnungen angegeben, die es ermöglichen, auf Grund der gewonnenen Röntgenogramme auf die Existenz elastisch deformierter Lamellen in plastisch deformierten Steinsalz- und Gips-

kristallen zu schließen, wobei allein die Ähnlichkeit der Röntgenbilder dieser Kristalle und der von elastisch deformiertem Glimmer benutzt wird.

Ferner können dieselben wieder geradegebogenen Kristalle von *NaCl* und Gips geprüft werden. Wenn der Kristall bei bleibender Deformation in Teile zerfällt, d. h. nicht mehr als ein Kristall existiert, so muß das



Röntgenogramm beim Geradebiegen des Kristalls sich nicht wesentlich ändern. Falls aber die plastische Biegung im wesentlichen auf eine elastische zurückzuführen ist, so gelangen wir beim Geradebiegen zu der ursprünglichen Lage der gebogenen Kristallamellen (unter Vernachlässigung der stattgefundenen Abgleitungen), was wiederum normale Laue-diagramme ergeben muß. Fig. 8 und 8a veranschaulichen das Röntgeno-

gramm eines gebogenen und daneben dasjenige desselben wieder zurückgebogenen Steinsalzkristalls. Das letztere unterscheidet sich von der normalen Aufnahme lediglich dadurch, daß die Flecken dieser Aufnahme verdoppelt, der Asterismus aber verschwunden ist. Die Verdoppelung der Flecken ist nur im Falle einer vorausgegangenen starken Biegung erkennbar, falls aber der Biegungsradius ausreichend groß war, gelangt man nach dem Geradebiegen zu einem Bilde mit normalen Flecken (9, 9a). Dies bestätigt den Standpunkt, daß die plastische Biegung nach dem Biegegleitungsschema verläuft.

Obwohl ein plastisch gebogener Kristall nicht als eine Summe einzelner verschieden orientierter winziger Kristallindividuen betrachtet werden soll, kann doch diese Vorstellung für denselben Kristall gelten, nachdem er bei einer für die Rekristallisation ausreichenden Temperatur ausgeglüht worden ist. Die Röntgenbilder derartig rekristallisierter Kristalle ähneln denjenigen ungeglühter. Sie weisen dieselben gestreckten

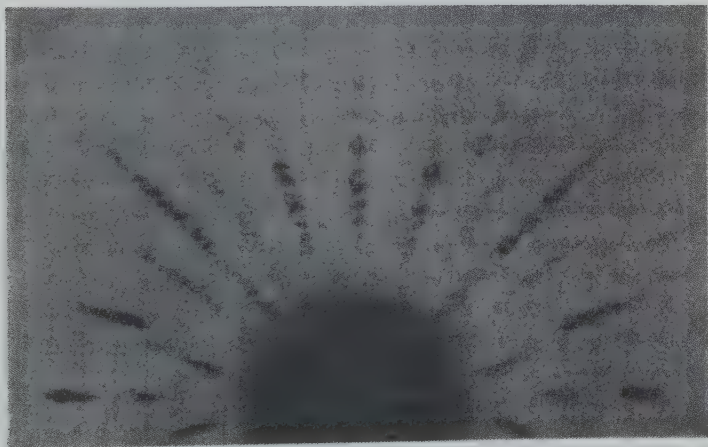


Fig. 10. Laueaufnahme des rekristallisierten NaCl .

Flecken auf, weichen aber von den zuletzt genannten Bildern darin ab, daß ihre Flecken nicht einheitlich, sondern aus einer Menge einzelner Punkte und Striche zusammengesetzt sind, die im allgemeinen an die bei den Metallen oft beobachtete Erscheinung der Rekristallisationstextur erinnern (vgl. Fig. 10). Fig. 11 stellt die Vergrößerung eines Teils einer Aufnahme von einem Kristall dar, der einer Rekristallisation ohne vorherige Deformation unterzogen wurde (in dem folglich auch ohnedies

elastische Spannungen vorhanden waren); die Querstrichelung ist auf manchen Flecken besonders deutlich zu sehen. Es ist klar, daß das Er-



Fig. 11. Querstreifungen der Laueflecken von rekristallisiertem NaCl .

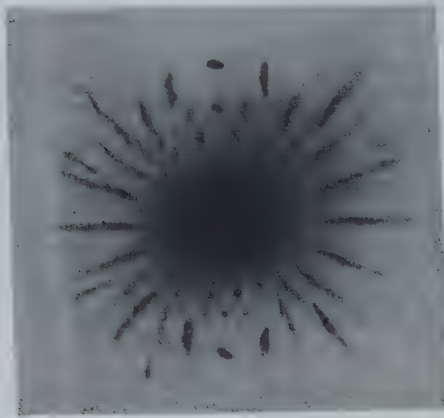


Fig. 12. Rekristallisiertes und danach geradegebogenes NaCl .

scheinen von einzelnen Punkten in den Schweiften darauf hinweist, daß die deformierten, elastisch gebogenen Kristallamellen zu einer Schar kleiner Kristallkörner zerfallen sind, die im allgemeinen die frühere Orien-

tierung beibehalten haben, ohne aber noch einen einheitlichen Kristall, wie vor der Rekristallisation, darzustellen. Wie es bereits oben erwähnt wurde, lassen sich rekristallisierte Präparate nicht mehr so leicht geradebiegen; diejenigen, die geradegebogen wurden, ergaben das in Fig. 12 veranschaulichte Bild mit deutlich wahrnehmbarem Asterismus.

Falls bei der plastischen Biegung eines Kristalls die einzelnen Lamellen, in die dieser zerfällt, elastisch gebogen werden, so muß die Richtung des Schweißes ein wenig abweichen von dem Weg, den ein von der betreffenden Fläche beim Drehen um die Biegungsachse reflektierter Strahl beschreibt (vgl. unten). Es ist anzunehmen, daß Leonhardt diese Abweichungen aus dem Grunde nicht beobachtet hat, weil in seinen Aufnahmen die Schweiße ziemlich groß sind und einem bedeutenden Winkelbereiche entsprechen, unter dem der Röntgenstrahl die betreffende Kristallfläche trifft. Um kleine Abweichungen vom Drehungsbilde wahrnehmbar zu machen, muß die Schweißlänge verkleinert werden, was entweder durch Verkleinerung des Bündelquerschnittes (und der Divergenz) oder durch Vergrößerung des Krümmungsradius der gebogenen Lamelle erfolgen kann.

Bei einer 0,3—0,4 mm-Blende und einem Krümmungsradius von 20—35 mm erhält man bei 30—35 mm Entfernung der Kristalllamelle Schweiße von 1,5—2,0 mm Länge und 0,5 mm Breite.

Es ist in diesen Fällen leicht festzustellen, daß die Richtungen der Schweiße nicht den Durchstoßpunkten der von der rotierenden Fläche reflektierten Strahlen folgen, sondern stark von ihnen abweichen. Dies wird

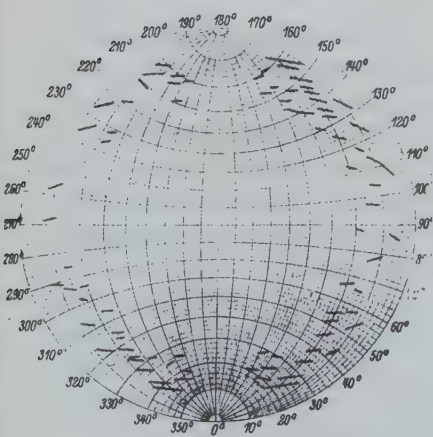


Fig. 13. Stereographische Projektion des gebogenen Gipskristalles.

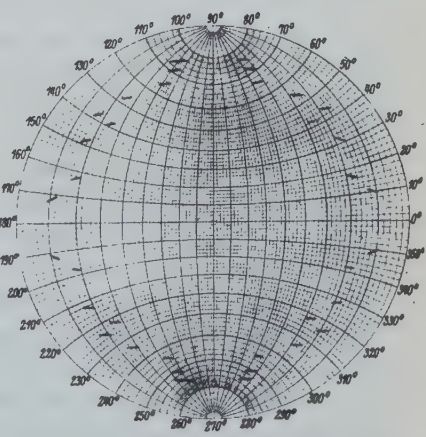


Fig. 13a. Stereographische Projektion des NaCl.

noch deutlicher, wenn man an Stelle des Röntgenogramms eine stereographische Projektion der Flächen (bzw. ihrer Normalen) betrachtet, die man aus dem Röntgenogramm ableiten kann, wenn man annimmt, daß einem jeden Punkte des gestreckten Laueflecks im Kristalle eine Fläche, oder genauer ein Flächenelement entspricht, das den Strahl in diesen Punkt reflektiert. Fig. 13 und 13a gibt derartige Projektionen für Gips und Steinsalz wieder. Die Z -Achse stellt die Kristallbiegungsachse, die Y -Achse die Strahlenrichtung und die X -Achse die zweite in der Kristallebene (vor dem Biegen) orientierte Achse dar. Wenn mit φ die Breite der Projektion und mit ψ ihre Länge bezeichnet, so wird der Winkel mit der Z -Achse ($< \gamma$) einfach vom Pol abgelesen, und zwar

$$\gamma = 90 - \varphi \dots \quad (1)$$

Der Winkel β und folglich der Bragg'sche Winkel θ kann aus der Gleichung

$$\cos \beta = \sin \theta = \cos \varphi \cos \psi \dots \quad (2)$$

gefunden werden. Hieraus folgt, daß

$$\cos \alpha = \sqrt{1 - \sin^2 \varphi - \cos^2 \varphi \cdot \cos^2 \psi} = \cos \varphi \cdot \sin \psi \dots \quad (3)$$

Beim Drehen des Kristalls um die Z -Achse bleibt φ konstant und die Spuren der Normalen müssen Abschnitte ergeben, die vollständig in den Breitenkreisen liegen. Dagegen zeigt Fig. 13, daß die Abschnitte mit den Breitenkreisen mehr oder minder bedeutende Winkel bilden, mit Ausnahme des Gebietes $\psi = 0$ und $\varphi = 0$, wo sie genau den Kreisen entsprechen.

Wie weiter unten nachgewiesen, wird eine derartige Abweichung zum Teil durch die geometrischen Bedingungen der Reflexion verursacht und hängt davon ab, ob der Strahl eine konkave oder konvexe Fläche des gebogenen Kristalls trifft. Dies kann direkt durch den Vergleich entsprechender Aufnahmen nachgewiesen werden. Diese Abweichung muß aber teils auch auf die Deformation des Kristallgitters zurückgeführt werden (vgl. weiter unten), da ja dieses in der konkaven Seite zusammengedrückt und in der konvexen gestreckt wird und infolgedessen der Bragg'sche Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Ebene sich während des Durchgangs desselben durch den Kristall ändert. Diese kleine Änderung führt Abweichungen der Projektion von Parallelen herbei, welche gemessen und der Berechnung von elastischen Spannungen in gebogenen Kristallamellen zugrunde gelegt werden können.

Berechnung der Lauediagramme gebogener Kristalle.

Verständlicherweise ändert eine reine Parallelverschiebung in der Gleitebene die Orientierungen nicht, führt keine Gitterdeformation herbei, kann demzufolge auch keinen Asterismus verursachen. Fernerhin bezeugen auch andere Versuchsergebnisse das Vorhandensein von nicht verzerrten sondern nur elastisch deformierten Gittern. Infolgedessen halten wir die Tatsache der elastischen Biegung für erwiesen und stellen uns die Aufgabe, den Gang des Strahlenbündels nach der Beugung in einer elastisch gebogenen Lamelle zu bestimmen. Die Lauemaxima oder die Schweife des Lauediagramms sind die Schnitte der abgelenkten Strahlen dieses Bündels mit der Ebene der photographischen Platte. Eine allgemeine Theorie der Beugung im deformierten Gitter ist aber mit Schwierigkeiten verknüpft. Wir umgehen sie, indem wir die gewöhnliche Braggsche Vorstellung über die Reflexion von Strahlen an Gitterebenen uns zunutze machen, was der Annahme entspricht, daß im Bereiche des für eine Interferenz nach Laue ausreichenden Volumens Änderungen der Form und Lage des Gitters unbedeutend sind. Um in diesem Falle die Richtung der gestreuten Strahlen zu erkennen, genügt es, die Gestalt der reflektierenden Gitterflächen, des Raumgitters, zu kennen, und für alle im untersuchten Kristallvolumen enthaltenen Flächen das auf einer gebogenen Kristallebene ($h_1 h_2 h_3$) errichtete Normalenbündel zu betrachten. Wir gelangen also zu einer sphärischen Projektion einer beliebigen Ebene des gebogenen Kristalls und weiter, indem wir sie auf eine senkrecht zum Strahl orientierte Ebene projizieren, zu einer stereographischen Projektion. Diese letztere kann mit der entsprechenden auf übliche Art aufgetragenen Projektion des Lauediagramms verglichen werden. Der Bequemlichkeit halber können wir die Rechnung in zwei Teilen ausführen. Wenn wir uns zunächst den Querschnitt eines auf den Kristall fallenden Strahles punktförmig denken, so wird der Winkel zwischen ihm und einer beliebigen Fläche ($h_1 h_2 h_3$) nur vom Spannungszustande im gegebenen Punkte und der Winkelbereich von der Spannungsdifferenz der konvexen und konkaven Kristallflächen abhängen. Wir gelangen zu einem Normalenbündel, das auf der stereographischen Projektion eine bestimmte Polfigur ergibt. Weiter wollen wir eine äußerst dünne zylindrische Schicht untersuchen, längs deren der Spannungszustand konstant bleibt. Unter Berücksichtigung der Breite des Querschnittes des primären Strahles gelangen wir zu einem zweiten Normalenbündel für die Fläche ($h_1 h_2 h_3$), das in stereographischer Projektion ebenfalls durch einen bestimmten

Kurvenabschnitt dargestellt wird. Beide Kurven bestimmen die Umrisse der Projektion des gestreckten Lauffleckens.

Wenn der Winkelbereich, unter dem der Strahl eine gebogene Kristallebene trifft, klein ist (dies ist aber in unseren Versuche der Fall), können die Projektionsabschnitte mit ausreichender Genauigkeit als Gerade betrachtet und nur die Koordinaten der äußersten Punkte des Abschnittes gesucht werden. Die Rechnung ist also auf das Suchen der Intervalle $\Delta\varphi$, $\Delta\psi$ auf der stereographischen Projektion zurückzuführen. Wir führen diese Rechnung zunächst unter der Annahme aus, daß von Abschnitt zu Abschnitt sich nur der Spannungszustand ändert, und erst dann berücksichtigen wir auch die Krümmung.

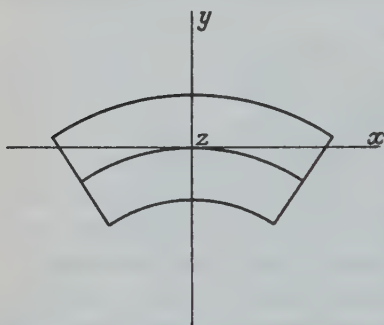


Fig. 14. Lage der Koordinatenachse in der gebogenen Kristalllamelle.

Wenn die Biegung zylindrisch ist, so gibt es in einem jeden Punkte der gebogenen Schicht eine Hauptspannung. Wir wollen nun den Nullpunkt eines Koordinatensystems in Punkt 0 (vgl. Fig. 14) und die Richtungen der Koordinationachsen derart wählen, daß die X-Achse der Hauptspannungsrichtung entspricht, die Y-Achse mit der Strahlenrichtung übereinstimmt und die Z-Achse der Biegungsachse parallel läuft. Die Hauptspannung ent-

spricht dann $\sigma_x = \kappa y$. Für ein isotropes Medium sei $\kappa = \frac{E}{R}$, wobei E den Elastizitätsmodul und R den Krümmungsradius bezeichnet. Es seien zunächst die Kristallachsen $a_1 a_2 a_3$; nach der Deformation ist $a'_{ix} = a_{ix} (1 + \alpha_i \sigma_x)$, wobei die Koeffizienten α_i für alle drei Achsen im allgemeinen Falle verschieden sein können. Die neuen Achsen des reziproken Gitters $b'_1 b'_2 b'_3$ (vgl. z. B. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen) hängen von den früheren $b_1 b_2 b_3$ auf ziemlich komplizierte Weise ab und für das Auffinden des die Lage der gegebenen Fläche nach der Deformation charakterisierenden Vektors H' ist die Kenntnis aller Koeffizienten α_i erforderlich. Einfacher ist es, die weiteren Rechnungen zu führen unter der Annahme, daß alle α_i gleich sind, d. h. daß das Medium isotrop ist (was allerdings bekannterweise nicht der Fall ist, z. B. bei monoklinem Gips). In diesem Falle ist

$a'_{ix} = a_{ix} (1 + \alpha \sigma) = a_{ix} (1 + y/R)$ und $a'_{iy,s} = a_{iy,s} (1 - \mu y/R)$ da ja $\alpha = \frac{1}{E}$, μ der Koeffizient von Poisson ist. Es ist leicht zu

beweisen, daß die Vektoren b_i sich hierbei im umgekehrten Verhältnis, und zwar $b'_{ix} = b_{ix} \frac{1}{1+y/R}$ und $b'_{iy,s} = b_{iy,s} \frac{1}{(1-\mu y/R)}$ ändern.

Nach Bestimmung der Vektorkomponenten b_i bilden wir den Vektor $H = h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3$. Seine Komponenten nach den Koordinatenachsen sind H_x, H_y, H_z und ihr Zuwachs bei Änderung von einem bestimmten Werte $-y$ bis $+y$ ($2y = d$ -Lamellendicke):

$$\Delta H_x = -H_x d/R$$

$$\Delta H_y = H_y \mu d/R$$

$$\Delta H_z = H_z \mu d/R.$$

Die Winkel φ, ψ und θ sind aus den Gleichungen (1), (2), (3) zu finden

$$\sin \varphi = \frac{H_z}{\sqrt{H_x^2 + H_y^2 + H_z^2}} \quad (4)$$

$$\sin \psi = \frac{H_x}{\sqrt{H_x^2 + H_y^2}} \quad (5)$$

$$\sin \theta = \frac{H_y}{\sqrt{H_x^2 + H_y^2 + H_z^2}}. \quad (6)$$

Woraus für die $\Delta \varphi, \Delta \psi, \Delta \theta$

$$\Delta \varphi = \frac{1}{\cos \varphi} \Sigma \frac{\partial}{\partial H_i} \frac{H_z}{\sqrt{H_x^2 + H_y^2 + H_z^2}} \Delta H_i = \sin 2\varphi \sin^2 \psi \frac{d}{2R} (1 + \mu) \quad (7)$$

$$\Delta \psi = \frac{1}{\cos \psi} \Sigma \frac{\partial}{\partial H_i} \frac{H_x}{\sqrt{H_x^2 + H_y^2}} \Delta H_i = -\sin 2\psi \frac{d}{2R} (1 + \mu) \quad (8)$$

$$\Delta \theta = \frac{1}{\cos \theta} \Sigma \frac{\partial}{\partial H_i} \frac{H_y}{\sqrt{H_x^2 + H_y^2 + H_z^2}} \Delta H_i = \operatorname{tg} \theta \cos^2 \alpha \frac{d}{R} (1 + \mu). \quad (9)$$

Die Formeln (7), (8) und (9) zeigen zunächst, daß, wenn d mit dem Krümmungsradius R vergleichbar ist, ein bestimmter Asterismus beobachtet werden muß ($\Delta \varphi, \Delta \psi$ und $\Delta \theta \neq 0$). Folglich bleibt der Asterismus bestehen auch in dem Falle, wenn die Breite des einfallenden Bündels verschwindend klein ist. Den Formeln ist zu entnehmen, daß der Asterismus bei Abwesenheit jeder Biegung beobachtet werden kann, wenn nur die Zellengestalt im Kristall sich von Punkt zu Punkt ändert und durch die Größe der im gegebenen Punkte wirkenden Restspannung bestimmt wird. Es ist nicht ausgeschlossen, daß derartige Deformationen noch in Kristalliten gegossener Metallegierungen zu finden sind, wo die Differenzen in der Konzentration der festen Lösung in verschiedenen Schichten des Kornes zu lokalen Verzerrungen des Gitters, die mit dem

Vorhandensein von Spannungen verknüpft sind, führen. Wahrscheinlich ist auch die Existenz ähnlicher Verzerrungen in Kristallen, z. B. im Steinsalz, infolge zufälliger Unregelmäßigkeiten des Gitters.

Die Schweißlänge hängt im wesentlichen von $\Delta \theta$ ab. Bei großen H_x -Werten und großem θ ist $\Delta \theta$ von der Größenordnung $d/2 R$, im allgemeinen Falle von der Größenordnung $\Delta l/l$, wo $\Delta l/l$ die lineare Deformation bezeichnet. Wenn diese letztere zu 1–2% angenommen wird, so erreicht $\Delta \theta$ ungefähr 1–2°. Der durch die Formeln (7)–(9) ausgedrückte Asterismus unterscheidet sich vom Rotationsbilde. In diesem

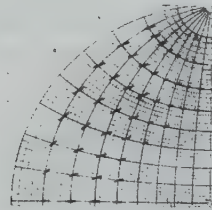


Fig. 15. Lage der Flächenpolnormalen des deformierten Kristalles in der stereographischen Projektion. $\left(\frac{\Delta l}{l} = 2\%\right)$

müßten die stereographischen Projektionen der Normalen auf den kleinen (Breite-)Kreisen liegen und $\Delta \varphi$ müßte gleich Null sein. Nach (7) dagegen ist $\Delta \varphi$ nirgends gleich Null bis auf die zwei großen Kreise $\varphi = 0$ und $\psi = 0$, infolgedessen schneidet die Projektion der Normalen die Breitenkreise der stereographischen Projektion (vgl. Fig. 15, in der die stereographische Projektion für die Deformation $\Delta l/l = 2\%$ abgebildet ist).

Wir wenden uns jetzt der durch Biegung verursachten Orientierungsänderung von Kristallabschnitten zu.

Eine Drehung dieser Kristallbezirke um die Achse Z wollen wir durch den in der Fläche XY befindlichen Winkel u kennzeichnen, den die Normale der (010) Fläche mit der Y -Achse bildet. Für φ' , ψ' und θ' gelangt man zu den Formeln:

$$\sin \varphi' = \frac{H_z}{H_x^2 + H_y^2 + H_z^2} \quad (10)$$

$$\sin \psi' = \frac{H_x \cos u - H_y \sin u}{\sqrt{H_x^2 + H_y^2}} \quad (11)$$

$$\sin \theta' = \frac{H_y \cos u + H_x \sin u}{\sqrt{H_x^2 + H_y^2 + H_z^2}}. \quad (12)$$

Wenn die Bündelbreite gleich a und der Biegungsradius der Lamelle gleich R , so ist das Winkelintervall, unter dem das Strahlenbündel (Parallelismus vorausgesetzt) die Normale der Fläche (010) Δu trifft, annähernd gleich a/R . Daraus folgt:

$$\Delta \varphi' = \frac{1}{\cos \varphi} \frac{\partial}{\partial u} \sin \varphi' \Delta u = 0 \quad (13)$$

$$\Delta \psi' = \frac{1}{\cos \psi} \frac{\partial}{\partial u} \sin \psi' \Delta u = \Delta u = \frac{a}{R} \quad (14)$$

$$\Delta \theta' = \frac{1}{\cos \theta} \frac{\partial}{\partial u} \sin \theta' \Delta u = \frac{\cos \alpha}{\cos \theta} \Delta u = \frac{\cos \alpha}{\cos \theta} \frac{a}{R}. \quad (15)$$

Beim Zeichnen der Intervalle $\Delta \varphi'$ und $\Delta \psi'$ und ihrer stereographischen Projektionen beobachten wir, daß die Projektionen der Normalen Abschnitte von der Größe Δu bilden, die sich auf den kleinen Kreisen befinden.

Um zu einem vollständigen Bilde irgendeines Fleckens in einem realen Falle, d. h. bei bestimmter Dicke der elastisch gespannten Lamelle d und bei endlicher Dicke a des Röntgenstrahlenbündels zu gelangen, muß man offensichtlich die beiden soeben untersuchten Fälle vereinigen. Geometrisch wird dies darauf zurückgeführt werden, daß die durch die Gleichungen (7—8) und (13)—(14) bestimmten Projektionsabschnitte als Konturen der polaren Figur der gegebenen Fläche ($h_1 h_2 h_3$) betrachtet werden und diese Figur selbst in Gestalt eines Kurvenparallelogramms dargestellt wird, von dessen Seiten zwei den Breitenkreisen entsprechen, die zwei anderen dagegen diese unter bestimmtem Winkel schneiden (Fig. 16).

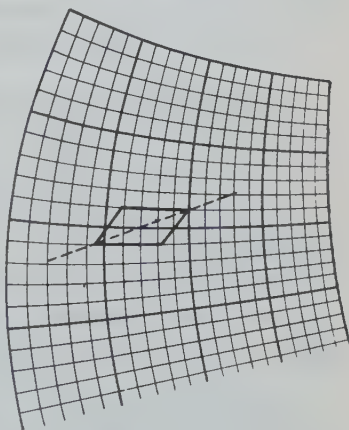


Fig. 16. Die Form der gedehnten Laueflecken in der stereographischen Projektion.

Die Koordinaten vom äußersten Punkt der polaren Figur der betreffenden Kristallfläche erhalten wir aus den Gleichungen (7)—(9) und (13)—(15) durch einfache Addition:

$$\Delta \varphi = \sin 2 \varphi \sin^2 \psi d/2 R (1 + \mu) \quad (16)$$

$$\Delta \psi = -\frac{a}{R} \sin 2 \psi d/2 R (1 + \mu) \quad (17)$$

$$\Delta \theta = \frac{\cos \alpha}{\cos \theta} a/R + \operatorname{tg} \theta \cos^2 \alpha d/R (1 + \mu) \quad (18)$$

Falls es sich um ein breites Bündel und kleine Dicke der gebogenen Lamelle handelt, werden die Parallelogramme lang gezogen und nehmen die Richtung der Breitenkreise an, infolgedessen bekommt die polare Figur (und folglich auch das Röntgenogramm) den Charakter eines Drehungsbildes. Wenn das Bündel dagegen schmal und die elastischen Spannungen in der gebogenen Lamelle groß sind, so verkleinert sich die horizontale Seite und die große Diagonale des Parallelogramms, die praktisch die Richtung der Projektion (und des Schweifes auf dem Röntgenogramm) bestimmt, wird immer mehr vom Breitenkreise und folglich auch vom Drehungsbilde abgelenkt.

Beim Übergange von der Projektion zum Röntgenogramm finden wir dort offenbar eine Fleckenform, die der Projektionsgestalt auf der polaren Figur entspricht. In der Tat besitzen viele Flecken auf den Aufnahmen von Gips und Steinsalz schräg abgeschnittene Ränder, die ihnen die Gestalt von Parallelogrammen verleihen.

Aus dem Obigen folgt, daß infolge der beim Biegen eines Kristalls auftretenden elastisch gebogenen Lamellen

- a) eine durch die Größe $\Delta \varphi$ bestimmbare Verbreiterung der Flecken,
- b) eine im wesentlichen durch die Größe $\Delta \vartheta$ bestimmbare Verlängerung der Flecken und
- c) eine Richtungsänderung der Flecken auf dem Röntgenogramm auftritt. Diese Richtungsänderung ist um so größer, je schmäler die ursprüngliche Breite des Röntgenstrahlenbündels.

Die zahlenmäßige Größe der elastischen Spannungen kann auf verschiedenen Wegen bestimmt werden, von denen aber nicht alle gleich bequem sind. Man könnte beispielsweise nach den gemessenen Fleckenbreiten des Röntgenogramms über die Richtungen urteilen. Dieses Verfahren wäre aber kaum zuverlässig. Man könnte sie auch nach der Länge der Schweife auf dem Röntgenogramm bestimmen. Obwohl die Streckung eines Fleckens in erster Linie durch das Verhältnis der ursprünglichen Strahlenbreite zum Krümmungsradius bestimmt wird, ist für $\varphi = 0$, d. h. für den Äquator des Röntgenogramms der polaren Figur $\Delta \theta = -\Delta \varphi = \frac{a}{R} + \sin 2 \varphi \frac{d}{2R} (1 + \mu)$ und bei d annähernd gleich a und $\varphi = 45^\circ$ hängt folglich die Größe $\Delta \theta$ wesentlich auch von elastischen Spannungen ab. Nach der Formel

$$d(1 + \mu) = 2 \frac{R \Delta \theta - a}{\sin 2 \varphi} \quad (19)$$

ist die Dicke der elastischen Lamelle d (wenn μ bekannt ist) und folglich auch die maximale Spannung $\sigma = \frac{E \cdot d}{2R}$ mit Leichtigkeit zu bestimmen.

Es ist allerdings bequemer, sich der Richtungsänderung der Laueflecken auf dem Röntgenogramm bzw. der Normalen-Projektionen auf der polaren Figur zu bedienen. Mit Hilfe von Formel (16) finden wir

$$\frac{d}{2R} (1 + \mu) = \frac{\Delta \varphi}{\sin 2\varphi \sin^2 \psi} = \sigma/E. \quad (20)$$

Es besteht also die einfache Möglichkeit, die Größe der elastischen Spannungen zu bestimmen, indem man auf der Projektion $\Delta \varphi$ für Flecke mit den Koordinaten φ und ψ abliest. Im übrigen ist es aber bequemer, sich nicht der Formel (16) sondern des Verhältnisses $\frac{\Delta \psi}{\Delta \varphi}$ zu bedienen, das uns den Winkel zwischen den Abschnitten auf der polaren Figur und der Richtung des Breitenkreises im gegebenen Punkte angibt.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \psi}{\Delta \varphi} &= -2 \frac{a}{d(1+\mu)} \frac{1}{\sin 2\varphi \sin^2 \psi} + \frac{2}{\sin 2\varphi \operatorname{tg} \psi} = \\ &= -2 \frac{a}{d(1+\mu)} \frac{1}{\sin 2\varphi \sin^2 \psi} + \frac{\Delta \psi_0}{\Delta \varphi_0}, \end{aligned}$$

wo das Verhältnis $\frac{\Delta \psi_0}{\Delta \varphi_0}$ für den Idealfall eines unendlich schmalen Strahlenbündels nach den Formeln (7) und (8) berechnet wird. Hieraus gelangen wir zur Gleichung:

$$\left(\frac{\Delta \psi}{\Delta \varphi} - \frac{\Delta \psi_0}{\Delta \varphi_0} \right) \sin 2\varphi \sin^2 \psi = - \frac{2a}{d(1+\mu)} = - \frac{a}{R} \frac{E}{\sigma_{\max}}, \quad (21)$$

die es uns ermöglicht, durch Vergleich der Polarfigur eines gegebenen Kristalls mit der Zeichnung (Fig. 15) die Größe σ_{\max} zu finden.

Beim Übergang zum Messen von Röntgenogrammen wollen wir zunächst die Formel (19) anwenden. Es lagen drei Röntgenogramme von gebogenen Steinsalzkristallen vor mit Krümmungsradien 36, 22 und 36 mm, wobei die ersten beiden Bilder mit einer 1,0 mm breiten Blende und das dritte mit 0,4 mm breiter aufgenommen wurde. Die nach den Lauegrammen des undeformierten Kristalls gemessene Bündeldivergenz war im ersten Falle gering und wurde deshalb außer acht gelassen, im zweiten Falle wurde sie derart berücksichtigt, daß die Blendenbreite in den Richtungen statt 0,4 auf 0,5 mm gestellt wurde. Das Biegen wurde in allen drei Fällen unter Wasser ausgeführt. In der Tabelle enthält die fünfte Spalte die nach Formel (19) für den Flecken (310) berechneten Werte der Dicke der elastischen Lamelle und Spalte 6 die gemessenen Kristalldicken. Die Werte sind von

Tabelle I.

Nr.	$\Delta\psi = \Delta\theta$	Δu	$h_1 h_2 h_3$	d = Dicke der gebogenen Schicht in mm	d' = Dicke der Kristalle in mm
1	2°	1° 36'	301	0,70	0,7
2	3° 10'	2° 35'	„	0,62	0,7
3	1° 9'	0° 48'	„	0,61	0,5

derselben Größenordnung, was darauf schließen läßt, daß in bezug auf den Asterismus der Kristall fast dasselbe Bild aufweist, wie wenn er ganz als elastische Lamelle gebogen wäre.

Das Ergebnis kann nach Messungen der durch die Projektionen mit den Breitenkreisen auf der polaren Figur gebildeten und nach Formel (24) berechneten Winkel geprüft werden. Vor der Anwendung dieser Formel muß jedoch auf einen wesentlichen Umstand, der beim Aufbau der polaren Figur berücksichtigt werden muß, hingewiesen werden.

Nach Formel (21), wie auch (16)–(18), und den früheren hängt die Erscheinung nicht davon ab, ob der Strahl die konvexe oder konkave Seite des gebogenen Kristalls trifft. Der Versuch zeigt aber eine solche Abhängigkeit. Die Richtung der gestreckten Maxima auf dem Lauediagramm und dementsprechend die Richtungen der Projektionen auf der polaren Figur sind in beiden Fällen verschieden und unterscheiden sich um so mehr, je schwächer der Asterismus ausgeprägt ist. Eine genauere Prüfung der geometrischen Bedingungen der Reflexion des Röntgenstrahlbündels an der gebogenen Kristalllamelle ermöglicht es, diese Abhängigkeit und demzufolge auch die erforderlichen Korrekturen beim Aufbau der polaren Figur nach dem Röntgenogramm zu berücksichtigen.

Wenden wir uns nochmals der Reflexion eines Röntgenstrahlbündels von rundem Querschnitt und vom Durchmesser a in einer dünnen Kristalllamelle zu. Durch eine Schar der Biegungsachse paralleler Striche lösen wir den Bündelquerschnitt in Elemente auf (vgl. Fig. 17). Irgendwo im Punkte 0 liegt ein Lauefleck, dessen Gestalt sich kaum vom ursprünglichen Bündelquerschnitt unterscheidet. Er kann ebenso in eine Schar von Elementen, die denjenigen des zentralen Fleckens entsprechen, aufgelöst werden. Wenn jetzt die Lamelle gebogen wird, so beginnen die Elemente des Lauefleckens sich selber parallel zu verschieben, und zwar in den durch punktierte Linien angezeigten Richtungen, die die Spuren einer Wanderung auf der Platte eines Strahles beim Drehen des Kristallelementes um die Achse Z darstellen. Es ist aber leicht wahrzunehmen, daß die beiden Hälften des Lauefleckens sich hierbei verschie-

den verhalten werden, und zwar je nachdem, in welcher Richtung die Lamelle gebogen wird, d. h. ob der Kurvenradius mit dem aus dem Kristall einfallenden (Fall 1) oder auf mit dem aus dem Kristall ausgehenden Strahl (Fall 2) zusammenfällt. Der runde Flecken wird sich zu einem elliptischen Streifen ausdehnen, und zwar im ersten Falle in der Richtung OB und im zweiten Falle in jener von OC . In beiden Fällen wird die Richtung des gestreckten Fleckens nicht der wahren Richtung OA entsprechen, in der sich die Fleckenelemente bewegen und die einzig und allein beim Aufbau der stereographischen Röntgenogrammprojektion in Betracht gezogen werden müßte. Die durch den Winkel BOA bzw. COA

bestimmte Verzerrung ist um so größer, je kleiner die Fleckendehnung ist. Sie wächst also beim Kleinerwerden der Bündelbreite, d. h. ändert sich im selben Sinne, wie der Effekt der Abweichung vom Drehungsbilde, der von der Existenz elastischer Spannungen abhängt. Dies Zusammenwirken zweier Effekte könnte die Ergebnisse wesentlich verschleiern.

Am einfachsten ist es, diese Verzerrung auszuschließen, indem man vom gegebenen Kristall zwei Aufnahmen macht, und zwar wird einmal die konvexe und das andere Mal die konkave Seite dem Strahl zugewendet. Der Fig. 17 ist zu entnehmen, daß näherungsweise $BA = AC$ angenommen werden kann. Demzufolge wird die Lage von A , die die wahre Dehnungsrichtung OA angibt, nach zwei Röntgenogrammen als Hälfte der Entfernung BC bestimmt. Derart wurde beispielsweise beim Projektionsaufbau Fig. 18 eines Steinsalzkrystalles verfahren. Die Biegung wurde unter Wasser ausgeführt, der Krümmungsradius betrug 36 und die Lamellendicke 0,5 mm. Um die aus einer möglichen zufälligen Unregelmäßigkeit eines Lauefleckens und möglichen Unvollkommen-

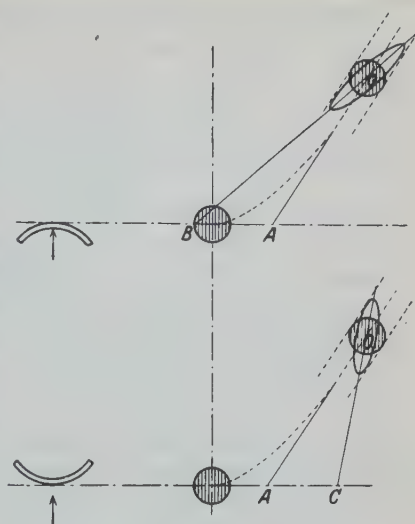


Fig. 17. Die Abweichung von dem Rotationsbilde infolge geometrischer Bedingungen der Reflexion in den gebogenen Kristallen.

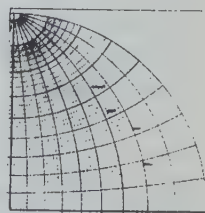


Fig. 18. Korrigierte stereographische Projektion des NaCl .

heit des Kristalls herrührenden Fehler auszuschließen, wurde ein Mittelwert der Messung aller vier Quadranten auf dem einen Quadranten der polaren Figur aufgetragen. Es ist zu sehen, daß die Projektionen von vier Flecken von den Breitenkreisen abweichen. Durch Einsetzen des Wertes von $\frac{\Delta\psi}{\Delta\varphi}$ in Formel (21) und Herausziehen der Größe $\frac{\Delta\psi_0}{\Delta\varphi_0}$ aus den Formeln (7) und (8) gelangt man zu der nachstehend angeführten Tabelle:

Tabelle II,

Nr.	$h_1 h_2 h_3$	φ	ψ	$\frac{\Delta\psi_0}{\Delta\varphi_0}$	$\frac{\Delta\psi}{\Delta\varphi}$	$a/R \frac{E}{\sigma_{\max.}}$
1	311	18°	71°	1,19	5,4	2,20
2	312	32	12	0,724	3,0	1,85
3	313	42	64	0,88	3,3	1,96
4	213	53	64	1,02	3,3	1,76
Cp.						1,95

Da die Breite des Bündels a (unter Berücksichtigung der Abweichung) gleich 0,5 mm ist, so gelangen wir für die Dicke der elastisch gebogenen Lamelle d zum Wert $\frac{1}{1,95}$ d. h. annähernd 0,5 mm. Die Dicke des ganzen Kristalls beträgt ebenfalls 0,5 mm. Hieraus folgt, im Einklang mit dem Gesagten, daß der Kristall als Ganzes abgebogen wird und daß die blockierende Gleitung offenbar unbedeutend ist.

Diese Schlußfolgerung scheint uns wesentlich zu sein. Unter Bestätigung der Theorie der Biegegleitung weist sie darauf hin, daß das elastische Biegen die Grundlage der plastischen Biegung der Steinsalzkristalle bildet. Was aber die Gleitung anbetrifft, so ist ihre Rolle in der Gestaltsänderung unwesentlich, zumindest in den untersuchten Fällen der kleinen Deformation. Unter Zugrundelegung des Falles der Tab. I und des Elastizitätsmoduls für $NaCl = 4187$ kann man sich eine Vorstellung über die im gebogenen Kristalle vorhandenen Spannungen machen, und zwar

$$\sigma = \frac{E \cdot d}{2 R} = \frac{4187 \cdot 0,62}{44} = 59 \text{ kg auf } 1 \text{ mm}^2,$$

was jedenfalls nicht die von Joffe festgesetzte wahre Festigkeit des Steinsalzes übertrifft.

Es ist anzunehmen, daß ein ähnliches Verfahren es ermöglichen wird, auch die obere Grenze der Schubfestigkeit mit Hilfe einer röntgenogra-

phisch bei gegebenem Krümmungsradius bestimmten maximalen Dicke der elastischen Lamelle festzustellen.

Zusammenfassung.

1. Lauediagramme von gebogenen Steinsalz- und Gipskristallen zeigen Asterismus infolge von elastischer Gitterbiegung.

2. Beim Rückbiegen von Steinsalz findet nach Aussage des Lauediagramms auch ein Geradebiegen des Gitters statt.

3. Bei der Rekristallisation zerfallen die gebogenen Gitterlamellen zu kleinen Fragmenten, das Rückbiegen stellt das Gitter nicht wieder her.

4. Es wird ein Verfahren zur Berechnung der elastischen Spannungen aus der Länge der »Schweife« und aus der Änderung ihrer Neigung auf dem Röntgenogramm angegeben.

5. Durch den Aufbau von stereographischen Kristallprojektionen und deren Ausmessung wurde die Größe der elastischen Spannungen bestimmt (59 kg/mm^2); ferner wurde gefunden, daß ein Kristall bei kleinem Krümmungsradius mit einer äußerst kleinen Größe des blockierenden Gleitens (wie eine ganze elastische Lamelle) gebogen wird.

Wir danken dem Kollegen G. S. Schdanov für seine Hilfe bei der Berechnung von Polfiguren und dem Prof. K. P. Jakovlev für die freundlichst überlassenen Kristalle.

Moskau, Staatliches Institut für Nichteisen-Metalle. Röntgenabteilung.

Eingegangen am 22. August 1931.

Literatur.

1. Polanyi, Naturw. **16**, 27 (IV). 1928.
2. Dehlinger, Ann. Physik **2**, 748—94. 1929.
3. Mark und Hengstenberg, Z. Physik **61**, 7—8. 1930.
4. Taylor, Trans. Faraday Soc. **24**, 121. 1928.
5. Wever, Z. Physik **28**, 69. 1924.
6. Groß, Z. Metallk. **16**, 344—53. 1924.
7. Derselbe, Z. Metallk. **26**, 18—24. 1924.
8. Leonhardt, Z. Krist. **61**, 100. 1925.
9. Joffe und Kirpitscheva, Phil. Mag. (6) **48**, 204. 1922.
10. Polanyi und Sachs, Z. Physik **33**, 692. 1925.

The Crystal Structure of Anhydrous Sodium Sulfate Na_2SO_4 .

By

W. H. Zachariasen and G. E. Ziegler (Chicago).

(With 2 figures.)

I. Introduction.

Two recent publications have dealt with the structure of anhydrous sodium sulfate¹). Gossner and Mussgnug's paper gives a coordination number of 4 only for sodium, with sodium to oxygen distances of 2.06 Å and 2.25 Å. This result hardly agrees with evidence from other atomic arrangements. Moreover there can not be found the slightest agreement between observed and calculated intensities. (It is to be remarked that in the paper neither observed nor calculated intensities are given.) The authors apparently paid no attention to intensities, otherwise they would have found that the structure could not be correct. More recently Colby published another structure for Na_2SO_4 entirely different from that of Gossner and Mussgnug. A consideration of the parameter values given by him lead to very surprising results of which we shall mention the following. Sulfur is surrounded by 8 oxygens, 4 at a distance 2.03 Å and 4 at a distance 2.36 Å. Sodium on the other hand is surrounded by only 4 oxygens, two at a distance 2.17 Å and two at 2.25 Å. The distance between two oxygens is only 1.32 Å. Colby considers the following statement to be a proof of the structure: "All reflexions which give total interference on the model are absent, and all reflexions which should be present are present with the correct spacing." This of course, is only a proof of the dimensions of the unit cell and of the space group; but has no bearing on the correctness of the adopted parameter values. Calculated intensities are not given in the paper, and apparently intensity considerations could not have been used in deriving the parameter values, for when we calculated some intensities on the basis of his structure we found no agreement with his observations.

1) Gossner and Mussgnug, Z. Krist. **69**, 446. 1929. — Colby, Z. Krist. **77**, 49, 1931.

The derivation of a structure on the basis of our empirical knowledge of interionic distances is justifiable if a direct attack fails. This empirical knowledge must, however, be applied correctly and with the necessary precaution, and the final structure must always be checked by intensity considerations. The publication of structures that lead to definite disagreement between observed and calculated intensities should always be avoided.

The structure of sodium sulfate is so simple that a unique determination of the parameters involved can be performed entirely on the basis of intensity calculations, without the use of any assumption with regard to interatomic distances or coordination numbers.

In view of the discussion given above we found it desirable to determine the structure of Na_2SO_4 , the results of which will be given in the following sections.

2. Unit Cell and Space Group.

We used the oscillation method employing Mo $K\alpha$ radiation. For the dimensions of the unit cell we found:

$$a = 5.85 \text{ \AA}, \quad b = 12.29 \text{ \AA}, \quad c = 9.75 \text{ \AA},$$

in agreement with previous investigators. There are 8 molecules in the unit cell. Only reflexions hkl for which the indices are all odd or all even were observed, hence the lattice is face-centered. Reflexions $hk0$, $h0l$, $0kl$ were only observed if the sum of the Miller indices were $n \cdot 4$ ($n = 0, 1, 2, \dots$). Crystallographic data give the symmetry to be orthorhombic-bipyramidal. We conclude therefore that the space group is $Fddd$ (V_h^{24}). The same space group was given by Gossner and Mussnug and by Colby.

In this space group we have the following sets of positions (the origin is chosen in a center of symmetry):

- 8a $\pm (\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8})_f$,
- 8b $\pm (\frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8})_f$,
- 16c $(0 \ 0 \ 0)_f + (0 \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4})_f + (\frac{1}{4} \ 0 \ \frac{1}{4})_f + (\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ 0)_f$,
- 16d $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})_f + (\frac{1}{2} \ \frac{3}{4} \ \frac{3}{4})_f + (\frac{3}{4} \ \frac{1}{2} \ \frac{3}{4})_f + (\frac{3}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{1}{2})_f$,
- 16e $\pm (u \ \frac{1}{8} \ \frac{1}{8})_f + \pm (\frac{1}{4} - u \ \frac{1}{8} \ \frac{1}{8})_f$,
- 16f $\pm (\frac{1}{8} \ u \ \frac{1}{8})_f + \pm (\frac{1}{8} \ \frac{1}{4} - u \ \frac{1}{8})_f$,
- 16g $\pm (\frac{1}{8} \ \frac{1}{8} \ u)_f + \pm (\frac{1}{8} \ \frac{1}{8} \ \frac{1}{4} - u)_f$,
- 32h $\pm (xyz)_f + \pm (x\frac{1}{4} - y\frac{1}{4} - z)_f + \pm (\frac{1}{4} - xy\frac{1}{4} - z)_f + \pm (\frac{1}{4} - x\frac{1}{4} - yz)_f$.

Our observations are given in the tables I—IV.

Table I. Reflexions $h k 0$.

$h k 0$	$\sin \theta$	Structure Amplitude	Intens. obs.
040	0.1166	—142	vvs
220	.1354	—128	vs
260	.2133	129	vs
080	.2331	17	w
400	.2444	—24	m—
440	.2708	98	s
480	.3377	—112	s
0.12.0	.3497	—92	m+
620	.3711	85	m
0.16.0	.4662	67	m

Table II. Reflexions $h 0 l$.

$h 0 l$	$\sin \theta$	Structure Amplitude	Intens. obs.
202	0.1420	27	w+
004	.1446	34	m—
400	.2444	—24	m—
206	.2489	94	s
404	.2840	62	s—
008	.2892	—28	w
602	.3736	16	vw
2.0.10	.3816	—41	m
0.0.12	.4338	—50	m

Table III. Reflexions $0 k l$.

$0 k l$	$\sin \theta$	Structure Amplitude	Intens. obs.
022	0.0929	—44	s
040	.1166	—142	vvs
004	.1446	34	m—
044	.1858	61	m
062	.1892	—53	w
026	.2246	30	m
080	.2331	17	w
084	.2743	—77	m+
066	.2786	—125	s
008	.2892	—28	w
0.10.2	.3003	12	nil
048	.3118	6	nil
0.12.0	.3497	—92	m+
0.10.6	.3633	64	m
0.0.12	.4338	—50	m
0.16.0	.4662	67	m

Table IV. Reflexions hkl .

hkl	$\sin \theta$	Intens. obs.	Struct. Ampl.	hkl	$\sin \theta$	Intens. obs.	Struct. Ampl.
111	0.0767	s+	— 65	351	0.2369	m	43
022	.0929	s	— 44	400	.2444	m—	— 24
131	.1126	s	— 85	206	.2489	s	94
040	.1166	vvs	—142	264	.2577	w	— 26
113	.1278	vvs	—148	353	.2580	m	— 41
220	.1354	vs	—128	440	.2708	s	98
202	.1420	w+	27	084	.2743	m+	— 77
004	.1446	m—	34	246	.2749	n	— 62
133	.1521	w	15	066	.2786		—125
222	.1534	s	— 95	404	.2840	s	62
151	.1621	m	— 48	008	.2892	w	— 29
044	.1858	m+	61	010.2	.3003	nil	42
311	.1891	w+	40	444	.3068	w	— 26
062	.1892	w	— 53	048	.3118	nil	6
153	.1917	vs	134	426	.3319	s	— 87
224	.1981	m	56	480	.3377	s	—163
331	.2063	vw	— 18	012.0	.3497	m+	— 92
260	.2133	vs	129	010.6	.3633	m	64
313	.2149	s	66	620	.3711	m	85
244	.2223	m—	70	602	.3736	vw	16
026	.2246	m	30	2.010	.3816	m	— 41
262	.2252	m—	41	0.012	.4338	m	— 50
333	.2301	s	91	0.16.0	.4662	m	67
080	.2331	w	17				

3. Determination of the Structure.

a) Distribution of the atoms among the available positions.

The eight sulfur atoms must be put in positions 8a or 8b. As it is immaterial which of the two sets we choose we will take:

8S in 8a.

0.12.0 and 0.0.12 occur with very great intensity when it is considered that $\sin \theta/\lambda$ is so very large; the contributions from all the atoms in the cell must therefore cooperate for these reflexions. If the sodium atoms lie in 16c or 16d, there will be destructive interference between sodium and sulfur; hence the sodium atoms must occupy positions 16e, 16f or 16g. It is easily seen from the reflexions $hk0$, $h0l$ and $0kl$ that the sodium atoms are in 16g. Both in the $h0l$ and $0kl$ spectra there are many weak reflexions which cannot be accounted for unless the contribution from sodium and sulfur have opposite signs, showing that the sodium atoms must have a degree of freedom in the c -direction; i. e. Na in 16g.

Table V.
 F -curves¹).

$\sin \theta$	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
Na	7.5	4.3	3.0	2.1	1.4
S	8.5	5.4	4.0	3.0	2.0
O	6.4	3.3	1.9	1.3	0.8

The weak 080 reflexion cannot be explained with the oxygens in 16c, 16d, nor with oxygens in 16c (16d) and one of the sets 16e, 16f, 16g. The oxygens cannot occupy two of the sets 16e, 16f, 16g since that would make the 222 reflexion zero, whereas it appears strong. We have thus proved that the oxygens must occupy the general positions 32h. The distribution of the atoms is consequently:

$$16 Na \text{ in } 16g \quad 8 S \text{ in } 8a \quad 32 O \text{ in } 32h.$$

Colby obtained the same distribution whereas Gossner and Mussnug put the sodium in 16f.

The structure is thus characterized by only 4 degrees of freedom.

b) Determination of the parameter y .

Because of the space group symmetry [oxygen coordinates in the b direction being $\pm (y, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} + y, \frac{1}{2} - y)$] we can choose the value for y between 0° and 45° . For the $0k0$ spectra we have:

Table VI.
Determination of parameter y .

$0k0$	Int.	Structure Amplitude	Conclusion
080	w	$16 Na + 8 S + 32 O \cos 8y$	$\cos 8y$ large negative
0.12.0	m	$-16 Na - 8 S + 32 O \cos 12y$	$\cos 12y$ large negative
0.16.0	m	$16 Na + 8 S + 32 O \cos 16y$	$\cos 16y$ large positive

We find the following limits

$$11^\circ \ll y \ll 34^\circ$$

$$7.5^\circ \ll y \ll 22.5^\circ \text{ or } 37.5^\circ \ll y \ll 45^\circ$$

$$0^\circ \ll y \ll 6^\circ \text{ or } 17^\circ \ll y \ll 28^\circ.$$

Consequently $17^\circ \ll y \ll 22.5^\circ$ or $y = 20^\circ \pm 1^\circ$.

¹) As F -curves for S and O are used the experimental ones for P and O (compare J. West, Z. Krist. 74, 306. 1930).

c) Determination of parameter x .

The reflexion 620 is strong. The structure amplitude is: $16 Na + 8 S - 32 O \sin 6x \sin 2y$. Therefore $\sin 6x$ must be large and negative; i. e. x in the neighbourhood of 45° , 105° , 165° , -135° , -75° , or -15° . Since 400 is weak the oxygen contribution must oppose that of $-16 Na - 8 S$; i. e. $\cos 4x$ must be large and positive. The values 45° and -135° found from the 620 reflexion therefore must be discarded. The remaining values 105° , 165° , -75° and -15° can be represented by $\frac{1}{4} - x$, $x + \frac{1}{2}$, $\frac{3}{4} - x$ and x if x be -15° . Because of the space group symmetry these values are identical. We can therefore choose $x \approx -15^\circ$. A more accurate value may be obtained from the following table:

$h k l$	$\sin \theta$	$x = 0^\circ$	$x = -10^\circ$	$x = -20^\circ$	$x = -30^\circ$	Int.
440	.2708	89	99	79	65	s
480	.3377	-119	-108	-79	-23	s
0.12.0	.3497	-92	-92	-92	-92	m+
620	.3711	63	88	88	63	m

We can put $x = -8^\circ \pm 5^\circ$.

d) Determination of parameters u and z .

The intensities of the reflexions 113, 153 and 333 give significant information about the values of the u and z parameters. Inserting the values $x = -8^\circ$ and $y = 20^\circ$ we find for the structure amplitudes of these reflexions:

Table VII.
Determination of parameters u and z .

$h k l$	Structure Amplitude
113	$-5.7 S + 8 Na (\cos 3u - \sin 3u) + 16 O (\cos 28 \cos 3z - \sin 12 \sin 3z)$
153	$5.7 S + 8 Na (\sin 3u - \cos 3u) + 16 O (\cos 108 \cos 3z - \sin 92 \sin 3z)$
333	$5.7 S + 8 Na (\sin 3u - \cos 3u) + 16 O (-\sin 36 \sin 3z - \cos 84 \cos 3z)$

These three reflexions occur with very great intensity, showing that the amplitude must have nearly its maximum value.

From the expressions for the structure amplitude we see that:

$\cos 3u - \sin 3u$ is large negative i. e. $u \approx 45^\circ$, 165° , 285° .

The value 45° must be discarded since it would make two sodium atoms fall in the positions already occupied by sulfur atoms. As further the sodium atoms have coordinates $(\frac{1}{8} \frac{1}{8} u)$ and $(\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{4} - u)$, it is seen that the values 165° and 285° are identical. We choose $u \approx 165^\circ$.

For the parameter z we find from table VII: $\cos 3z$ large negative and $\sin 3z$ large negative, meaning that $z \approx 75^\circ$, 195° or 315° . The reflexion 222 is strong. The structure amplitude is: $F_{222} = 16O \cos 2z (\cos 24 + \cos 56)$. $\cos 2z$ must therefore be large. The possibility of $z \approx 315^\circ$ must for this reason be discarded. In order to determine which of the two values $z \approx 75^\circ$ $z \approx 195^\circ$ that is correct we can use for example the reflexion 151. Inserting the known parameters and the F -curve values from table V we find:

$$F_{151} = 7 + 69 (-\sin 92 \sin z - \cos 108 \cos z).$$

With $z = 75^\circ$ we find an amplitude of -54 , with $z = 195^\circ$ only 4. As 151 is present with considerable intensity we conclude that $z \approx 75^\circ$ is the correct value.

A closer inspection of the observed intensities permits a more accurate determination of u and z . We find:

$$u = 157^\circ \pm 2^\circ \quad z = 77^\circ \pm 8^\circ.$$

e) Comparison with previous structure proposals.

Hence we have made a direct determination of all the 4 parameters in the structure. The good agreement between observed and calculated intensities is apparent from an inspection of the tables I—IV.

In table VIII we have compared our parameter values with those of Gossner and Mussnug and with those of Colby.

Table VIII.
Comparison with previous structure proposals.

	Our values			Colbys values			Gossner and Mussnugs values		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
<i>Na</i>	45°	45°	157°	45°	45°	165°	45°	—45°	45°
<i>S</i>	45°	45°	45°	45°	45°	45°	45°	45°	45°
<i>O</i>	—8°	20°	77°	—16°	16°	—9°	0°	5°	90°

As was already pointed out in the introduction the structures proposed by previous investigators have very little in common with the one given in this paper. (It follows from the space group that the positions ascribed to sulfur are identical.) Colby has found the positions for sodium approximately correct; but his oxygen parameters are wrong. Gossner and Mussnug have the same general arrangement of the oxygens atoms as we have; but the positions they give for the sodium atoms are wrong.

4. Discussion of the Structure.

Considerations of the structure are in this case of special interest because the structure determination was based entirely upon the observed intensities. The results obtained are therefore of great value.

The sulfur atoms are surrounded by 4 oxygens forming a regular tetrahedron. The distance $S-O$ is 1.49 Å and the $O-O$ distances in the tetrahedron are 2.42, 2.43 and 2.44 Å. The accepted tetrahedral structure of the SO_4 group thus gets additional support from this paper.

Sodium is surrounded by 6 oxygens, two at 2.31 Å, two at 2.44 Å and two at 2.48 Å, the average $\text{Na}-O$ distance being 2.41 Å. This result agrees with the values obtained in NaClO_3 ¹⁾ (2.46), NaNO_2 ²⁾ (2.48) and with the calculated value³⁾ (2.44 Å).

The cations are all separated from each other by large distances, which is a further indication of the stability. The smallest distance between two oxygens belonging to different sulfate groups is 3.08 Å (other distances are 3.15, 3.36 and 3.40 Å). This result is in perfect agreement with the values for closest anion approach calculated by one of us on the basis of empirical univalent radii; the calculated value being 3.14 Å³⁾.

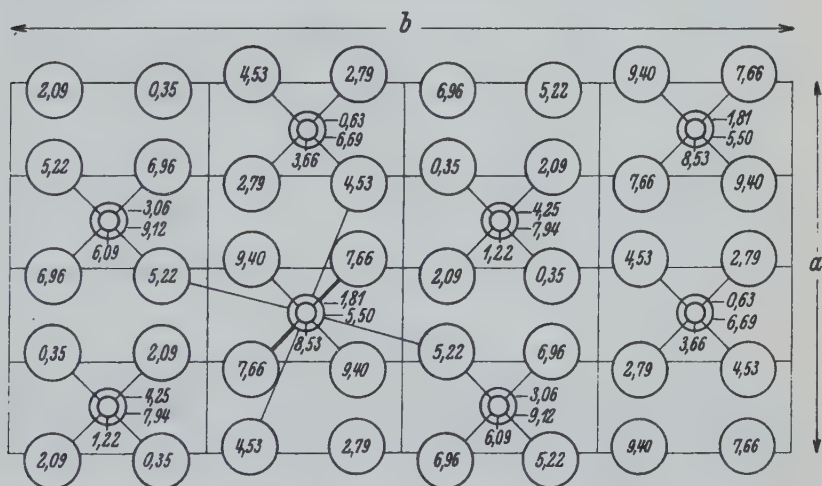


Fig. 1 represents a projection of the structure on the c -face. Large circles represent oxygen atoms, intermediately sized circles represent sodium atoms and small circles sulfur atoms. The numbers attached to each atom in the drawing give the height in Å. The six oxygens surrounding the sodium atom in $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \bar{u})$ are indicated in the figure.

- 1) Zachariasen, Z. Krist. **71**, 517. 1929.
- 2) Ziegler, Physic. Rev. **38**, 1040, 1931.
- 3) Zachariasen, Z. Krist. In press.

Two of the edges in each SO_4 tetrahedron are shared with the highly deformed NaO_6 octahedra. It is of interest to notice that the $Na-O$ distances 2.44 and 2.48 Å represent the distances to oxygens forming the shared tetrahedral edges.

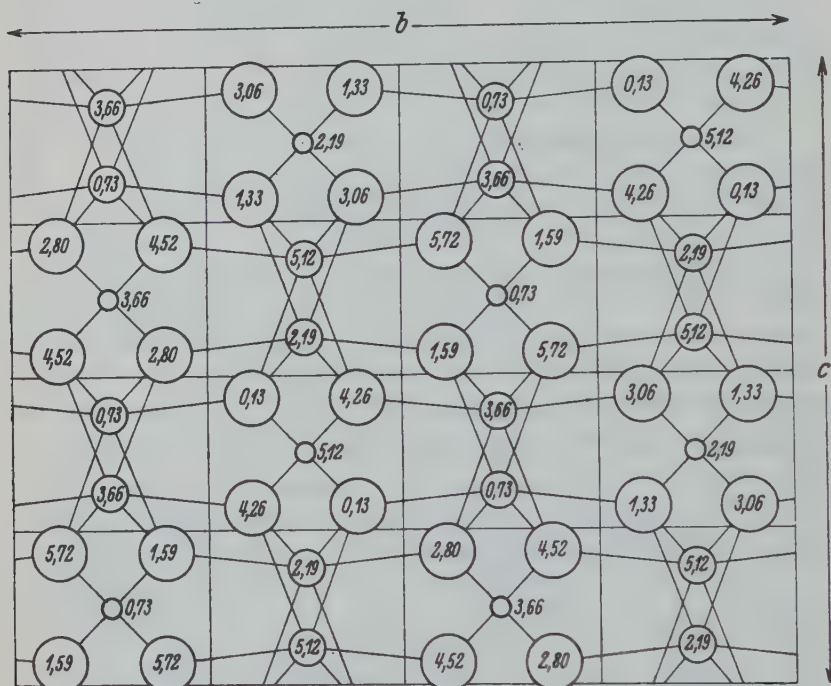


Fig. 2 is a projection on the a -face. Bonds are represented by connection lines.

5. Summary.

The crystal structure of Na_2SO_4 has been determined by the use of the oscillation method. The unit cell containing 8 molecules has the dimensions: $a = 5.85$ Å, $b = 12.29$ Å, $c = 9.75$ Å. The space group was found to be $Fddd (V_h^{24})$.

On the basis of observed intensities of reflexion it is shown that the atoms are distributed among the available positions of the space group in the following way: Eight sulfur atoms in $\pm (\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8})$, sixteen sodium atoms in $\pm (\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{4} u)$, $\pm (\frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{4} -u)$, and thirty-two oxygen atoms in positions $\pm (xyz)$, $\pm (x\frac{1}{4}-y\frac{1}{4}-z)$, $\pm (\frac{1}{4}-xy\frac{1}{4}-z)$, $\pm (\frac{1}{4}-x\frac{1}{4}-yz)$. (The subscript f stands for translations characteristic of a face centered lattice.)

The values of the 4 parameters of the structure are determined entirely on the basis of observed intensities, yielding a unique solution of the structure independent of assumptions with regard to interatomic distances or coordination numbers. The final values of the parameters are:

$$u = 157^\circ \pm 2^\circ, \quad x = -8^\circ \pm 5^\circ, \quad y = 20^\circ \pm 1^\circ, \quad z = 77^\circ \pm 3^\circ.$$

In the lattice each sulfur atom is surrounded by 4 oxygens forming an almost perfect regular tetrahedron. The dimensions characterizing the tetrahedron are: $S-O = 1.49 \text{ \AA}$, $O-O = 2.43 \text{ \AA}$. Six oxygen atoms form a highly deformed octahedron around each sodium, the sodium to oxygen distances being 2.31 \AA , 2.44 \AA and 2.48 \AA . Two of the tetrahedral edges of the SO_4 group are shared each with two NaO_6 polyhedra. All cations are separated by large distances indicating the stability of the arrangement. The smallest distances between oxygens of different SO_4 groups are 3.08 \AA , 3.15 \AA , 3.36 \AA and 3.40 \AA .

Previous papers by Gossner and Mussgnug and by Colby on the structure of Na_2SO_4 have given results entirely different from ours. However, no attention has been paid to intensities in these papers. The structures which these investigators propose are in sharp conflict with observed intensities of reflexion as well as with conceptions of interionic distances and coordination numbers.

University of Chicago, Ryerson Physical Laboratory, July 1931.

Received September 2nd, 1931.

Some Single Crystal Spectrometric Data on Urea.

By

Ralph W. G. Wyckoff, in New York.

(With 4 figures.)

Increase in knowledge of the atomic positions in organic crystals is dependent upon a better understanding of (1) the scattering powers of the light atoms which make up these solids, and (2) ways in which to correct measured reflections for the imperfections in the crystals producing them. The single crystal data of this paper throw light upon both these questions.

Experiments upon the structures of numerous silicates have shown how to estimate the extinction which measures the orderliness of arrangement throughout such crystals¹). These methods are not applicable to most organic solids because their crystals are too small and so soft and fragile that the necessary sections can not be cut and ground from them. As the following data illustrate, the requisite information can, however, be gained by combining single crystal with powder spectrometric observations.

Spectrographic, Laue photographic and powder spectrometric data have already been used in studies²) of the structure of urea. The present experiments are single crystal spectrometric measurements made in the zone about the *c*-axis with the *K*- α lines of molybdenum, copper, nickel and iron. They are the usual integrated reflections obtained with an apparatus which has already been briefly described³). The urea crystal was a cylindrical rod about three millimeters long in the direction of the *c*-axis and less than a millimeter in diameter. Mounted on a fine thread of glass set and oriented in a goniometer head of standard design, it was at all times completely bathed in the X-ray beam.

The best and most complete spectra were obtained with copper radiation. Though more molybdenum spectra fall within a measurable

1) W. L. Bragg and J. West, *Z. Krist.* **69**, 118. 1928.

2) H. Mark and K. Weissenberg, *Z. Physik* **16**, 1. 1923; S. B. Hendricks, *J. Am. chem. Soc.* **50**, 2455. 1928; R. W. G. Wyckoff, *Z. Krist.* **75**, 529. 1930.

3) R. W. G. Wyckoff, *The Structure of Crystals*, Second Edition (New York 1934), Chapter VIII.

range, the large angle reflections are too weak for satisfactory recording. With urea the long wave length spectra of copper, nickel and iron are all more intense than those of molybdenum. They can also be more

Table I.

Observed Intensities of Single Face Reflections from Urea.

Indices	Integrated Reflections (in Arbitrary Units) for			
	<i>MoK-α</i>	<i>CuK-α</i>	<i>NiK-α</i>	<i>FeK-α</i>
110	3256	2523	2633	2324
200	700	617	614	555
120	689	691	645	563
220	433	441	452	416
130	—	80	—	78
230	—	37	—	38
400	—	12	—	14
140	—	4	—	—
330	[200]	[200]	[200]	[200]
240	85	95	96	120
340	—	6	—	—
150	—	34	—	—
250	—	11	—	—
440	—	57	—	—

accurately measured because the absence of intense general radiation in the neighbourhood of the *K- α* lines gives a much weaker and an essentially symmetrical background. The integrated intensities that have been studied, arbitrarily referred to (330) as standard, are listed in Table I.

Four prism face reflections of *NiK- α* radiation are recorded among the published¹⁾ powder data. A series of single crystal intensities for any

Table II.

Single Crystal Reflection Data from Urea.

Indices	Intensities (<i>NiK-α</i> Radiation)	
	Calculated from Powder Data	Observed from Single Crystal Reflections
110	8047	2633
200	729 ²⁾	614
120	847	645
220	[452]	[452]

1) R. W. G. Wyckoff, Z. Krist. 75, 529. 1930.

2) The published powder intensity is inaccurate and gives a somewhat greater value than this.

desired wave length, freed from the effects of extinction, can be found by multiplying the F'^2 's derived from these powder results by appropriate values of $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}$. The difference between such ideal intensities and the measured single crystal data shows the strong extinction present in the latter (Table II).

The experiments on silicates¹⁾ have indicated how the expression $\varrho = \frac{\varrho'}{1 - 2g\varrho'}$, where g is the extinction coefficient, ϱ' is the uncorrected and ϱ is the corrected integrated reflection intensity²⁾, can be used to give an approximate correction for secondary extinction. The same sort of correction has been applied to the urea data of this paper by seeking for each set of measurements a value of g which will give the best agreement between powder and single crystal intensities. The coefficients thus obtained are obviously without absolute significance. Absolute g 's could be derived by referring all the calculations upon integrated intensities to extended faces; they probably would be of little real meaning, however, because secondary extinction undoubtedly varies with the size of small crystal specimens. Its dependence upon wave length, or rather

Table III.
Integrated Reflection Intensities from Urea ($CuK\alpha$ Radiation)

Indices	Intensities		Corrected
	Observed	Predicted from Powder Data	
110	2523	8906	9404
200	617	829	751
120	691	937	864
220	441	[506]	506
130	80	—	82
230	37	—	37
400	12	—	12
140	4	—	4
330	200	—	212
240	95	—	98
340	6	—	6
150	34	—	34
250	11	—	11
440	57	—	58

1) W. L. Bragg and J. West, op. cit.

2) C. G. Darwin, Phil. Mag. **27**, 315. 675. 1914; **43**, 800. 1922.

upon the amount of absorption of different wave lengths, is shown by the fact that, after allowing for differences in reflecting angle, (110) is relatively more intense for molybdenum than for iron radiation. The copper reflections of Table I, thus corrected for extinction, are recorded in Table III.

These intensities have been used for a Fourier analysis of the scattering matter projected upon the *c*-face. Urea has no center of symmetry but such a projection has the necessary two-fold axis normal to its plane and the structure factors of the prism faces accordingly have only cosine terms whose signs are known from the previous determinations of structure. The results of this analysis calculated by the usual expression¹⁾

$$p(x, y) = \frac{1}{a_0^2} \sum_0^\infty \sum_0^\infty F'(hk0) \cos 2\pi(hx + ky)$$

are recorded in Table IV. A plaster model made from these data is shown

Table IV.
Electron Densities on the Basal Projection of the Scattering Matter in Urea.

\rightarrow x	0	.05	.10	.15	.20	.25	.30	.35	.40	.45	.50
$\downarrow y$ 0	1.63	1.42	0.89	0.84	2.07	3.54	3.59	3.88	8.23	15.75	19.80
.05	1.42	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15.75
.10	0.89	—	2.62	—	2.31	—	2.35	—	3.48	—	8.23
.15	0.84	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.88
.20	2.07	—	2.49	—	1.96	—	3.16	—	2.35	—	3.59
.25	3.54	—	—	4.31	—	—	—	—	—	—	3.54
.30	3.59	—	7.77	8.56	6.94	—	1.96	—	2.31	—	2.07
.35	3.88	6.24	9.41	10.89	8.56	4.31	—	—	—	—	0.84
.40	8.23	8.61	9.05	9.41	7.77	—	2.49	—	2.62	—	0.89
.45	15.75	13.16	8.61	6.24	—	—	—	—	—	—	1.42
.50	19.80	15.75	8.23	3.88	3.59	3.54	2.07	0.84	0.89	1.42	1.63

\rightarrow x	.12	.13	.14	.145	.15	.16
$\downarrow y$.34	—	—	—	—	—	10.56
.35	—	—	10.88	—	10.89	—
.355	—	—	—	10.93	—	—
.36	—	—	10.86	—	—	—
.37	—	10.75	—	—	—	—
.38	10.02	—	—	—	—	—

\rightarrow x	0
$\downarrow y$.35	3.88
.38	5.88
.40	8.23
.41	9.64
.43	12.74
.45	15.75
.47	18.16
.50	19.80

1) W. L. Bragg, Pr. Roy. Soc. (A) 123, 537. 1929.

in Figure 1. The tall peaks are the superimposed carbon and oxygen atoms, the NH_2 groups on their shoulders are defined by the parameter u in the nitrogen positions

$$V_d^3(e)^1): -u, \frac{1}{2}-u, t; \frac{1}{2}-u, \bar{u}, \bar{t}; \bar{u}, u+\frac{1}{2}, t; u+\frac{1}{2}, u, \bar{t}.$$

Part of the flatness at the tops of these groups is due to inaccuracies and incompleteness in the observed intensities but some of it probably is an

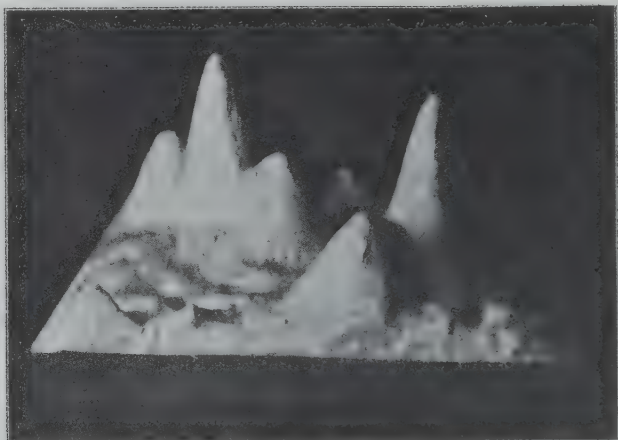


Fig. 1. A plaster model of the scattering matter of urea projected upon the c -face. Heights are proportional to electron densities.

expression of a real diffusion of electrons within regions surrounding the nitrogen nuclei. Considering the uncertainty that this flatness introduces into its determination, u evidently should be taken as $0.145 \pm \text{ca. } 0.005$. It is interesting to note that though the scattering matter of individual atoms is distributed throughout a considerable volume, molecules are separated from one another by regions of practically zero electron density.

Once u has been fixed the spectrometer data give information concerning the scattering powers of the atoms in urea. Only NH_2 groups contribute to $(hk0)$ reflections having one odd and one even index. The F 's (for NH_2) calculated from the observed F 's of Table VI are shown as dots in Figure 2. The smooth curve of this figure, the NH_2 curve of the previous paper²⁾, is identical with that found experimentally for NH_4

1) R. W. G. Wyckoff, *The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups*, Second Edition (Washington 1930), p. 74.

2) R. W. G. Wyckoff, *op. cit.*

in NH_4Cl). Except for weak reflections in which the error is great, agreement is satisfactory. The remaining spectra are due to contributions from C , O and NH_2 . By deducting the NH_2 component calculated from Figure 2, $C + O$ points are obtained which are plotted as dots in Figure 3. Several F curves have been suggested as giving the true scattering power

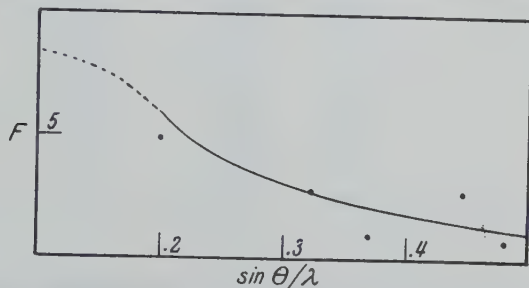


Fig. 2. The scattering powers of NH_2 . The full line is the F curve of NH_4 from NH_4Cl ; dots are F 's of NH_2 provided by the urea data.

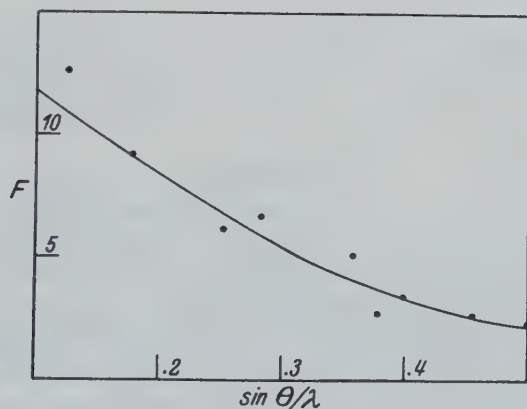


Fig. 3. The full line is the scattering curve of $C + O$ in urea. Experimental points are shown as dots.

of carbon in organic compounds. The experimental results for the diamond²⁾ are, as might be expected, definitely too great. Existing evidence suggests that the semi-empirical curve used in the preceding urea paper, though nearer the truth, still gives scattering powers which are not small enough. The carbon curve of Table V is based³⁾ on measurements

1) R. W. G. Wyckoff and A. H. Armstrong, *Z. Krist.* **72**, 319. 1929.

2) A. H. Armstrong, *Physic. Rev.* **34**, 1115. 1929.

3) K. Lonsdale, *Pr. Roy. Soc. (A)* **123**, 494. 1929.

Table V.
Atomic Scattering Powers in Urea.

$\sin \theta/\lambda$	Scattering Power of		
	Carbon	Oxygen	NH_2
0.12	3.90	7.20	(8.23)
.15	3.34	6.79	(7.68)
.20	2.72	5.78	5.63
.25	2.18	4.67	4.03
.30	1.72	3.63	3.05
.35	1.32	2.98	2.37
.40	1.04	2.36	1.83
.45	0.86	1.74	1.43
.50	0.68	1.50	1.12

made with graphite¹). As Figure 4 indicates, the oxygen curve obtained by combining the urea $C + O$ curve with these graphite data is in excellent agreement with the oxygen curve found from metallic oxides²).

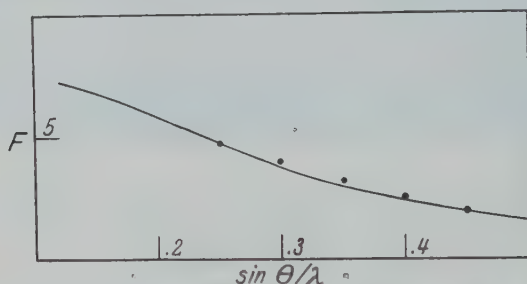


Fig. 4. The full line is the scattering curve of oxygen in urea as calculated from Fig. 3 and the F curve of graphite. Points on the oxygen F curve obtained from metal oxides are shown as dots.

It is therefore to be concluded that the available urea data are in best accord with the atomic scattering powers (for copper radiation) recorded in Table V.

The extent of the agreement between experimental reflection F' 's and those calculated from the determined structure is shown in Table VI. It is interesting to see from the F' 's for $u = 0.135$ and 0.155 that in this instance the Fourier analysis gives a more clear-cut and apparently a

1) J. D. Bernal, Pr. Roy. Soc. (A) **106**, 749. 1924.

2) R. W. G. Wyckoff and A. H. Armstrong, Z. Krist. **72**, 433. 1930; R. W. G. Wyckoff, Physic. Rev. **35**, 583. 1930; G. Morton, ibid. **38**, 41. 1931.

Table VI.
Observed and Calculated Reflection F' 's from Urea.

Indices	Observed F' ¹⁾	Calculated		
		$u = 0.135$	$u = 0.145$	$u = 0.155$
110	37.6	36.1	34.1	32.2
200	13.0	15.2	12.0	8.9
120	14.9	16.1	16.5	16.6
220	13.3	13.8	14.5	15.7
130	5.8	4.4	4.2	4.4
230	4.3	6.0	4.1	2.2
400	2.7	0.4	0.5	1.7
140	1.5	1.5	3.1	4.6
330	11.5	12.5	13.7	14.5
240	8.1	7.3	7.9	8.3
340	2.1	0.8	0.9	0.7
150	5.0	3.9	4.7	5.5
250	2.9	3.3	3.6	3.5
440	6.3	7.3	6.7	6.0

somewhat more accurate determination of exact atomic positions than would be furnished by the usual series of structure factor calculations from the same observed intensities.

Summary.

Single crystal spectrometric measurements with molybdenum, copper, nickel and iron radiations have been made of the ($h k 0$) reflections of urea. These intensities after being corrected for extinction using powder spectrometric data have supplied coefficients for a Fourier analysis of the density of scattering matter projected upon the c -face. The nitrogen parameter u , as fixed by this analysis, is $0.145 \pm \text{ca. } 0.005$. It gives no indication of the separate existence of hydrogen atoms outside of NH_2 groups.

This parameter and the observed reflection intensities have been used to gain information concerning the scattering powers of the atoms in urea. The F -values of NH_2 found in this way agree with those of NH_4 in NH_4Cl ; the experimental $C + O$ curve is practically identical with the sum of the carbon curve from graphite and the oxygen curve from metallic oxides.

Rockefeller Institute for Medical Research, New York, N. Y.

Received September 8th, 1931.

1) Obtained from the corrected Cu reflections listed in the last column of Table III.

Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität
Leipzig N. F. Nr. 314.

Über die Kristallstruktur von Skapolith.

Von

E. Schiebold und G. Seumel.

(Mit 2 Textfiguren.)

1. Einleitung.

Nach der Annahme von Tschermak sind die Skapolithe doppel-salzartige Verbindungen von der Form



Das Albitmolekül, $NaAlSi_3O_8$, und das Anorthitmolekül, $CaAl_2Si_2O_8$, können sich dabei isomorph ersetzen. $NaCl$ kann durch andere Salze, wie $CaCO_3$, $CaSO_4$, $CaCl_2$, Na_2CO_3 , Na_2SO_4 vertreten werden. In einer neueren Arbeit von Borgström¹⁾ wurde gezeigt, daß sich hierbei Na und Ca Atom für Atom, anscheinend unabhängig von der Valenz, ersetzen, was zu folgenden Formeln für die Komponenten führt:

- $3 NaAlSi_3O_8 \cdot NaCl$. . . Chlormarialith,
- $3 CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaCO_3$. . Carbonatmejonit,
- $3 CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaSO_4$. . Silvialith (oder Sulfatmejonit),
- $3 NaAlSi_3O_8 \cdot \frac{1}{2} Na_2SO_4$. Sulfatmarialith,
- $3 NaAlSi_3O_8 \cdot \frac{1}{2} Na_2CO_3$. Carbonatmarialith,
- $3 CaAl_2Si_2O_8 \cdot CaCl_2$. . . Chloridmejonit.

In zwei früheren Arbeiten haben B. Gossner²⁾ und B. Gossner und K. Brückl³⁾ versucht, die Raumgruppe des Skapoliths zu bestimmen. Während in der ersten Arbeit als Raumgruppe C_{4h}^6 gefunden wird, schwanken die Angaben in der zweiten Arbeit zwischen C_{4h}^2 und C_{4h}^4 . Der Zweck der vorliegenden Untersuchung ist, auf unabhängigem Wege mit Hilfe verschiedener Methoden eine weitere Klärung des Problems zu ermöglichen.

1) L. H. Borgström, Z. Krist. **76**, 481. 1931.

2) B. Gossner, Zbl. Min. A **10**, 338. 1927.

3) B. Gossner und K. Brückl, N. Jb. Min. A, **349**. 1928.

In der Literatur wird der Skapolith nach seiner Formenkombination als tetragonal-bipyramidal (Groth) angeführt.

2. Material und Methodisches.

Der benutzte Skapolith stammte von Arendal (Norwegen) und vom Mte. Somma (Vesuv).

a) Skapolith von Arendal: Die Kristalle waren stenglig gebaut und hatten eine schmutzig-gelbe Farbe. Vorherrschend war die Form {110}, schlechter ausgebildet {100}. Endflächen wurden nicht beobachtet, da die Kristalle auf beiden Seiten angewachsen waren.

b) Skapolith vom Mte. Somma: Die stengligen Kristalle waren farblos, durchsichtig und zeigten eine gute Flächenausbildung. Vorherrschend war {100} in Kombination mit {111} und {110}. (001) als Endfläche wurde nicht beobachtet.

In der nachfolgenden Tab. I sind Analysen des Skapoliths von Arendal und vom Mte. Somma angeführt.

Tabelle I.
Analysen von Skapolith. (Nach C. Doelter¹⁾.)

Fundort	Arendal 1.	Mte. Somma	
		2.	3.
<i>SiO₂</i>	52,57	41,55	43,36
<i>Al₂O₃</i>	24,24	30,91	32,09
<i>Fe₂O₃</i>	—	0,06	—
<i>MgO</i>	—	0,15	0,31
<i>CaO</i>	11,57	20,44	21,45
<i>FeO</i>	0,26	—	—
<i>Na₂O</i>	7,19	1,95	1,35
<i>K₂O</i>	0,42	0,34	0,76
<i>Cl</i>	0,23	0,22	0,14
<i>CO₂</i>	0,39	4,07	0,72
<i>SO₃</i>	0,90	0,27	—
<i>H₂O</i>	0,69	0,63	0,27
Summe	98,46	100,59	100,45
Dichte	2,676	—	—

Analytiker: 1. L. Lipöcz, Tschermak Mitt. 4, 266. 1882.

2. E. Neminar, Tschermak Mitt. 63. 1877.

3. L. M. Borgström, Z. Krist. 54, 254. 1915.

Die Dichte des Skapoliths von Arendal wurde nach der Schwebe-
methode zu 2,662, die des Skapoliths von Mte. Somma zu 2,690 be-
stimmt.

1) C. Doelter, Handb. f. Mineralchemie II. 2.

3. Röntgenaufnahmen.

Zur Feststellung der Symmetrieverhältnisse wurden zunächst Laueaufnahmen, dann zur Bestimmung der Identitätsperioden Schichtlinienaufnahmen gemacht. Da die Fläche (001) bei beiden Vorkommen nicht auftritt, mußte sie angeschliffen werden, ebenso bei dem Arendaler Skapolith noch die Fläche (111). Die Gitterkonstanten wurden, um genauere Werte zu bekommen, mit dem Schwenkverfahren durch Vergleichsaufnahmen mit Kalkspat bestimmt. Mit Hilfe von Schwenkaufnahmen um die wichtigsten kristallographischen Achsen und einer Weißenbergaufnahme um die c -Achse wurde zur Bestimmung der Raumgruppe eine Statistik der Indizes aufgestellt.

Die Ergebnisse aus den verschiedenen Aufnahmen sind im folgenden zusammengestellt:

a) Laueaufnahmen. Eine Aufnahme nach (001) ergab nur eine vierzählige Achse, eine Aufnahme nach (100) zeigte eine horizontale Symmetrieebene, womit die Zugehörigkeit zu einer der Kristallklassen C_4 , C_{4h} , S_4 erwiesen ist. Mit Sicherheit kann nur ausgesagt werden, daß die ditetragonalen Klassen C_{4v} , D_4 , D_{4h} , V_d ausgeschlossen sind¹⁾.

b) Schichtlinienaufnahmen zur Bestimmung der Identitätsperioden. Atomabstand in der c -Richtung (Skapolith von Arendal).

Auf dem Film war noch die dritte Schichtlinie gut ausmeßbar. Als Mittelwert aus den drei Schichtlinien ergab sich für $T_{[001]}$: 7,61 Å; 7,58 Å; 7,61 Å mit dem Mittelwert $T_{[001]} = 7,60$ Å.

Atomabstand in der c -Richtung: (Skapolith vom Mte. Somma.) Aus drei Schichtlinien ergab sich: $T_{[001]} = 7,57$ Å, 7,65 Å, 7,67 Å mit dem Mittelwert 7,63 Å.

Atomabstand in der a -Richtung: (Skapolith vom Mte. Somma.) Es wurden die Abstände zweier Schichtlinien vermessen. Sie ergaben als Periode $T_{[100]} = 17,12$ Å, 17,34 Å. Das Mittel aus beiden ist: $T_{[100]} = 17,23$ Å.

4. Bestimmung der Translationsgruppe.

Eine Schichtlinienaufnahme bei Drehung um [110] ergab als Mittelwert (Skapolith von Arendal) $T_{[110]} = 12,09$ Å, eine andere bei Drehung um $[10\bar{1}]$ als Mittelwert $T_{[10\bar{1}]} = 9,44$ Å (Fig. 1). Wir können deshalb, da sich aus a_0 und c_0 $T_{[10\bar{1}]} = \sqrt{a_0^2 + c_0^2} = 18,86$ Å ergibt, annehmen, daß die Elementarzelle mit $a_0 = 17,23$ (17,10) Å und $c_0 = 7,63$ (7,60) Å all-

1) Gossner leitet aus dem Lauediagramm die Zugehörigkeit zur Klasse C_{4h} ab. Indessen ist eine Entscheidung zwischen C_4 , C_{4h} , S_4 mit Hilfe von Lauediagrammen nicht möglich.

seitig flächenzentriert ist. Die Translationsgruppe ist dann I_t''' . Es zeigte sich allerdings auf der Schichtlinienaufnahme um $[10\bar{1}]$ zwischen der ersten und zweiten Schichtlinie bei genauer Betrachtung (s. Fig. 1) ein schwacher Schatten. Da er jedoch trotz der langen Belichtungszeit nicht in einzelne Reflexe aufgelöst war, so können wir wohl nicht an-

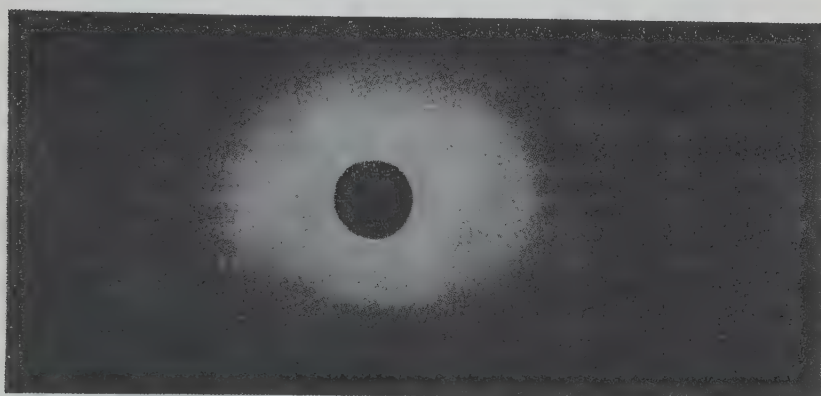


Fig. 1. Schichtliniendiagramm von Skapolith (Arendal) bei Drehung um $[10\bar{1}]$. (Cu-K-Strahlung.)

nehmen, daß dieser Schatten eine Schichtlinie darstellt. Wir sind in dieser Annahme noch sehr bestärkt worden, da sich auch aus der Schwenkaufnahme (111) um $[10\bar{1}]$ die oben gefundene Periode ergibt. Bei der Raumgruppendifkussion haben wir jedoch, um ganz sicher zu gehen, auch den Fall der nicht seitenflächenzentrierten Elementarzelle berücksichtigt.

In der folgenden Tabelle II sind die Identitätsperioden noch einmal zusammengestellt. Die Genauigkeit beträgt ungefähr $\frac{1}{2}\%$.

Tabelle II.
Zusammenstellung der Identitätsperioden.

Richtung $[u \ v \ w]$	Skapolith von			
	Arendal		Mte. Somma	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
$[100]$	—	17,40 Å	17,23 Å	(17,23 Å)
$[001]$	7,60 Å	(7,60 Å)	7,63 Å	(7,63 Å)
$[110]$	12,09 Å	(12,09 Å)	—	$12,18 \text{ Å} = \frac{1}{2} \cdot 34,46 \text{ Å}$
$[10\bar{1}]$	—	$9,35 \text{ Å} = \frac{1}{2} \cdot 18,70 \text{ Å}$	9,44 Å	$9,43 \text{ Å} = \frac{1}{2} \cdot 18,86 \text{ Å}$

Nimmt man die Diagonalen $[110]$ und $[1\bar{1}0]$ als neue kristallographische Achsen, so erhält man eine innen-zentrierte Elementarzelle mit den Achsen $a'_0 = 12,09$ (12,18) Å und $c'_0 = c_0 = 7,60$ (7,63) Å. Die Indizes der nachfolgenden Interferenztafel IX sind auf diese neue Elementarzelle bezogen. Die Beziehung zwischen den alten (hkl) und den neuen Indizes ($h'k'l'$) wird dann durch die folgende Transformationsformel vermittelt:

$$h' = \frac{h-k}{2}, \quad k' = \frac{h+k}{2}, \quad l' = l.$$

Es dürfen also, auf die ursprünglichen Achsen bezogen, nur Indizes auftreten, bei denen $h-k$ und $h+k$ gerade Zahlen sind, d. h. h und k müssen stets beide gerade oder ungerade sein.

5. Bestimmung der Gitterkonstanten.

Zur genaueren Bestimmung der Gitterkonstanten wurden Vergleichsaufnahmen der entsprechenden Netzebenenabstände parallel (100), (110) und (001) mit Kalkspat gemacht¹⁾.

Da die Gitterkonstanten von Kalkspat bekannt sind, kann man mit ihrer Hilfe die Fehler der Apparatur eliminieren.

a) Skapolith von Arendal. Als Beispiel sei eine Berechnung der Gitterkonstanten in Richtung der c -Achse angeführt ($Mo-K_\alpha$ -Strahlung).

Tabelle III.
Auswertung der Interferenzen von Kalkspat (10 $\bar{1}$ 1).

Nr.	ϱ mm	ϱ/R_0	α beobachtet	α berechnet	$\Delta\alpha$
1'	16,4	0.2103	5° 56'	5° 58½'	2,5'
2'	18,45	2365	6° 39'	6° 42½'	3,5'
3'	34,75	4451	11° 59½'	12° 1¼'	2'
4'	39,55	5072	12° 26¼'	13° 30½'	3,75'

Dabei ist ϱ der Abstand des Reflexes vom Primärfleck und $R_0 = 78$ mm der Abstand: Kristall—Photographische Platte. Die Auswertung geschah graphisch, indem die $\Delta\alpha$ in eine Fehlerkurve eingetragen wurden. Mit deren Hilfe wurden dann die α -Werte von Skapolith korrigiert.

1) E. Schiebold, Die Drehkristallmethode, Fortschr. Min. 11, 237. 1927.

Tabelle IV.
Auswertung der Interferenzen von Skapolith (001).

Nr.	ϱ mm	ϱ/R_0	α beob.	$\Delta \alpha$	α korrig.	d Å	Δd
1	12,95	0,1660	$4^\circ 43\frac{1}{4}'$	$2\frac{1}{2}'$	$4^\circ 45\frac{3}{4}'$	3,796	0,006
2	14,65	1885	$5^\circ 20'$	$3\frac{1}{2}'$	$5^\circ 23\frac{1}{2}'$	3,791	001
3	27,0	3462	$9^\circ 33'$	$2\frac{1}{4}'$	$9^\circ 35\frac{1}{4}'$	3,787	003
4	30,65	3929	$10^\circ 43\frac{3}{4}'$	$3\frac{1}{2}'$	$10^\circ 47\frac{1}{4}'$	3,791	001
5	42,95	5506	$14^\circ 25\frac{1}{4}'$	$1\frac{3}{4}'$	$14^\circ 27'$	3,787	003

Als Mittelwert ergibt sich $3,790 \pm 0,002$ Å. Die dritte Stelle nach dem Komma ist unsicher.

Der Wert ist zu verdoppeln, da die auftretenden Reflexe nicht Reflexe erster, zweiter und dritter, sondern Reflexe zweiter, vierter und sechster Ordnung sind. Dies wurde aus den Indizes der in den Schwenkdiagrammen auftretenden Interferenzen gefunden. Außerdem stellen die direkt bestimmten Identitätsperioden gerade das Doppelte dar und stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den gemessenen Gitterkonstanten überein. Ebenso wurde gefunden $d_{(110)} = 12,09 \pm 0,006$ Å.

b) Skapolith vom Mte. Somma. Nach derselben Methode ergaben sich $c_0 = 7,619 \pm 0,006$ Å und $a_0 = 17,24 \pm 0,015$ Å. Die Gitterkonstanten sind in der folgenden Tabelle V zusammengestellt:

Tabelle V.
Zusammenstellung der gemessenen Gitterkonstanten.

Gitterkonstante	Skapolith von	
	Arendal	Mte. Somma
a_0	$17,10 \pm 0,01$ Å	$17,24 \pm 0,015$ Å
c_0	$7,580 \pm 0,004$ Å	$7,619 \pm 0,006$ Å

6. Indizes-Statistik.

Es wurden folgende Schwenkaufnahmen angefertigt: (*Mo-K*-Strahlung, 12 mA, 1 Std.): (100) um [010], (100) um [001], (001) um [110], (110) um [110], (111) um [101]. Der Drehwinkel betrug ungefähr 30° ; der Abstand Kristall—Platte 51,0 mm, nur bei der letzten Aufnahme 70,0 mm. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte auf graphischem Wege¹⁾. In den folgenden Tabellen VI und VII sind die Indizes zweier Schwenkaufnahmen zusammengestellt. Die Indizes sind in den Tabellen noch auf die ursprüngliche Elementarzelle bezogen. Die Auswertung der Weißenbergaufnahme (Drehung um *c*, *Cu-K*-Strahlung 18 mA, 3 Std.) erfolgte gleichfalls auf graphischem Wege und ergab die in der Tab. VIII zusammengestellten Äquatorinterferenzen (*hk0*).

1) Vgl. E. Schiebold, Fortschr. Min. 11, 238 ff. 1927.

Tabelle VI. Auswertung der Schwenkaufnahme (100) um [010].
($Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung.)

Interferenz	α	$\sin \alpha$	s	i	Interferenz	α	$\sin \alpha$	s	i
(220)	3° 31'	0,0613	—2.	st	(11. 5.1)	15° 26'	0,2661	— 5.	ss
(220)	3 32	0616	+2.	m	(11. 5.1)	15 27	2664	+ 5.	s
(400)	4 50	0843	0.	s	(5.11.1)	15 29	2670	+11.	m
(420)	5 35	0973	—2.	s	(12. 4.0)	15 42	2706	+ 4.	s
(420)	5 34	0970	+2.	st	(12. 4.0)	15 43	2709	— 4.	ss
(240)	5 34	0970	+4.	m	(8.10.0)	16 01	2759	+10.	st
(440)	7 05	1233	—4.	st	(10. 8.0)	16 01	2759	— 8.	st
(440)	7 06	1236	+4.	sst	(9. 9.1)	16 06	2773	+ 9.	s
(600)	7 22	1282	0.	m	(9. 9.1)	16 07	2776	— 9.	s
(620)	7 46	1351	—2.	m	(11. 7.1)	16 31	2843	+ 7.	s
(640)	8 56	1553	—4.	ss	(7.11.1)	16 32	2846	—11.	m
(640)	8 57	1556	+4.	s	(12. 6.0)	16 54	2907	+ 6.	s
(460)	8 59	1562	+6.	ss	(14. 2.0)	17 39	3032	+ 2.	ss
(800)	9 43	1688	0.	m	(14. 4.0)	18 04	3101	+ 4.	ss
(820)	10 09	1762	+2.	ss	(14. 4.0)	18 05	3104	— 4.	m
(820)	10 10	1765	—2.	st	(14. 6.0)	18 10	3118	+ 6.	ss
(660)	10 37	1842	—6.	s	(8.12.2)	18 50	3228	—12.	s
(660)	10 37	1842	+6.	m	(15. 3.1)	19 18	3305	+ 3.	ss
(840)	11 11	1940	+4.	st	(11.11.1)	19 38	3360	+11.	m
(860)	12 34	2176	—6.	m	(11.11.1)	19 39	3363	—11.	ss
(860)	12 33	2173	+6.	st	(14. 6.2)	19 46	3382	— 6.	m
(680)	12 35	2179	+8.	st	(15. 5.1)	20 01	3423	+ 5.	ss
(10.2.0)	12 45	2207	+2.	ss	(16. 2.0)	20 11	3450	— 2.	ss
(10.2.0)	12 47	2213	—2.	m	(14. 8.0)	20 16	3464	+ 8.	m
(10.4.0)	13 22	2312	—4.	ss	(16. 4.0)	20 33	3521	— 4.	ss
(10.4.0)	13 22	2318	+4.	s	(16. 4.0)	20 37	3524	+ 4.	s
(11.3.1)	14 25	2490	—3.	s	(12.12.2)	21 51	3722	—12.	ss
(10.6.0)	14 33	2512	+6.	s	(15. 9.1)	22 13	3781	— 9.	ss
(10.6.0)	14 34	2515	—6.	ss	(16. 8.0)	22 30	3827	+ 8.	s
(12.0.0)	14 53	2569	0.	st	(14.12.2)	23 42	4020	—12.	ss
(12.2.0)	15 06	2605	+2.	m					

 s = Nummer der Schichtlinie; i = Intensität (geschätzt).Tabelle VII. Auswertung der Schwenkaufnahme (100) um [001].
($Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung.)

Interferenz	α	$\sin \alpha$	s	i
(200)	2° 24'	0,0449	0.	m
(400)	4 40	0840	0.	m
(511), (511)	6 02	1051	± 1 .	m
(402), (402)	6 31	1135	± 2 .	st
(600)	7 15	1262	0.	st

Tabelle VII (Fortsetzung).

Interferenz	α	$\sin \alpha$	s	i
(7 $\bar{1}1$), (7 $\bar{1}\bar{1}$)	9 13	1602	± 1 .	stst
(602), (60 $\bar{2}$)	9 16	1610	± 2 .	m
(800)	9 41	1682	0.	st
(5 $\bar{1}3$), (5 $\bar{1}\bar{3}$)	10 03	1745	± 3 .	st
(802), (80 $\bar{2}$)	10 22	1800	± 2 .	s
(9 $\bar{1}1$), (9 $\bar{1}\bar{1}$)	10 42	1857	± 1 .	st
(7 $\bar{1}3$), (7 $\bar{1}\bar{3}$)	12 12	2133	± 3 .	ss
(10.0.2), (10.0. $\bar{2}$)	13 48	2385	± 2 .	s
(11. $\bar{1}$.1), (11. $\bar{1}$. $\bar{1}$)	13 58	2414	± 1 .	s
(9 $\bar{1}3$), (9 $\bar{1}\bar{3}$)	14 05	2433	± 3 .	stst
(12.0.0)	14 36	2521	0.	stst
(5 $\bar{3}5$), (5 $\bar{3}\bar{5}$)	15 48	2723	± 5 .	s
(11. $\bar{1}$.3), (11. $\bar{1}$. $\bar{3}$)	16 31	2843	± 3 .	s
(7 $\bar{3}5$), (7 $\bar{3}\bar{5}$)	17 08	2946	± 5 .	m
(14.0.2), (14.0. $\bar{2}$)	18 24	3157	± 2 .	s
(9 $\bar{3}5$), (9 $\bar{3}\bar{5}$)	18 29	3170	± 5 .	m
(13. $\bar{1}$.3), (13. $\bar{1}$. $\bar{3}$)	18 41	3203	± 3 .	s
(12.0.4), (12.0. $\bar{4}$)	18 48	3223	± 4 .	s
(15. $\bar{1}$.1), (15. $\bar{1}$. $\bar{1}$)	19 13	3291	± 1 .	ss
(16.0.0)	19 37	3357	0.	ss
(13. $\bar{3}$.5), (13. $\bar{3}$. $\bar{5}$)	21 55	3733	± 5 .	s
(13. $\bar{5}$.5), (13. $\bar{5}$. $\bar{5}$)	22 29	3824	± 5 .	s
(15. $\bar{3}$.5), (15. $\bar{3}$. $\bar{5}$)	23 50	4041	± 5 .	ss

s = Nummer der Schichtlinie; i = Intensität (geschätzt).

Tabelle VIII. Auswertung der Weissenberg-Aufnahme [001].
Äquatorinterferenzen. (Cu-K α -Strahlung).

Interferenz ($h k 0$)	α' beob. mm	$\sin \alpha$		i	Interferenz ($h k 0$)	α' beob. mm	$\sin \alpha$		i
		beob.	ber.				beob.	ber.	
(220)	14,8	0,127	0,126	m	(10. 4.0)	57,7	0,478	0,480	s
($\bar{2}$ 20)	14,8	127	126	m	(0.12.0)	65,1	533	535	st
(240)	23,4	201	199	m	($\bar{2}$.12.0)	66,1	541	542	mst
(440)	29,7	254	252	m	(4.12.0)	69,1	562	563	s
($\bar{4}$ 40)	29,7	254	252	mst	($\bar{4}$.12.0)	69,1	562	563	ss
(060)	31,3	287	287	s	(8.10.0)	70,0	569	570	s
(260)	32,9	281	282	s	($\bar{6}$.12.0)	74,0	597	598	ss
(460)	38,0	322	321	ss	(10.10.0)	78,5	628	630	s
(080)	42,2	357	357	m	($\bar{8}$.12.0)	82,2	644	642	ss
($\bar{2}$ 80)	43,5	367	368	m	($\bar{4}$.14.0)	82,1	648	649	mst
(480)	47,5	399	398	m	(10. $\bar{1}$ 2.0)	88,8	694	696	s
($\bar{6}$ 80)	53,3	445	445	m	($\bar{2}$.16.0)	92,4	717	718	s
(680)	53,3	445	445	s	(8.14.0)	92,3	716	718	m
($\bar{2}$.10.0)	54,5	454	454	m	($\bar{4}$.16.0)	94,9	734	735	m
					(4.16.0)	94,9	734	735	mst

In der Tab. IX sind die Interferenzen von sämtlichen Aufnahmen, geordnet nach speziellen Indizes, zusammengestellt. In dieser Tabelle sind die Indizes auf die neue Elementarzelle bezogen.

Tabelle IX.
Zusammenstellung der beobachteten Interferenzen.

$(h\ 0\ 0)$	i	$(0\ 0\ l)$	i	$(h\ 0\ l)$	i	$(h\ h\ 0)$	i
(200)	mst	(002)	s	(202)	ss	(110)	ss-m
(400)	m	(004)	stst	(303)	m	(220)	ss-m
(600)	ss-m	(006)	m	(404)	m	(330)	stst
(10.0.0)	s			(901)	s	(440)	mst
(12.0.0)	s			(11.0.1)	ss-m	(660)	stst
				(12.0.2)	ss	(880)	ss

$(h\ h\ l)$	i	$(h\ k\ 0)$	i	$(k\ h\ 0)$	i	$(h\ k\ 0)$	i
(222)	st	(130)	stst	(310)	s	(130)	sm
(332)	m	(280)	s	(820)	ss	(240)	m
(442)	s	(150)	ss-s	(510)	ss	(260)	mst
(552)	s	(350)	ss-m	(530)	mst	(570)	mst
(664)	s	(170)	stst	(710)	m	(390)	ss-s
(772)	m	(460)	ss-m	(640)	m	(680)	ss
		(370)	ss-s	(730)	ss	(10. 2.0)	ss
		(480)	s	(840)	ss	(4.10.0)	ss
		(190)	mst	(910)	stst	(11. 1.0)	s
		(590)	ss	(950)	mst	(3.11.0)	m
		(6.10.0)	m	(10.6.0)	sm		

$(h\ k\ l)$	i	$(h\ k\ l)$	i	$(h\ k\ l)$	i	$(h\ k\ l)$	i
(321)	m	(651)	ss	(635)	stst	(12.3.1)	ss
(431)	stst	(741)	s	(682)	s	(945)	s
(132)	st	(264)	s	(763)	ss	(13.1.2)	ss
(462)	s	(381)	sm	(10. 2.2)	s		
(451)	mst	(415)	s	(691)	s		
(143)	s	(291)	s	(871)	ss		
(235)	st	(473)	s	(691)	ss		
(154)	s	(653)	ss	(10. 4.2)	m		
(125)	s	(921)	m	(5. 10.1)	ss		
(543)	stst	(772)	ss	(855)	s		

7. Zahl der Moleküle im Elementarkörper.

Der Skapolith vom Mte. Somma kann als Mejonit, das eine Endglied der Mischungsreihe, mit dem Hauptbestandteil $3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCO}_3$, bezeichnet werden. Das Molekulargewicht von $3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{CaCO}_3$ ist 934,46. Daraus ergibt sich unter Zugrundelegung des spezifischen Ge-

wichtiges 2,690 für das von einem Molekül eingenommene Volumen $V = 572,82 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Der Elementarkörper mit $a'_0 = 12,2 \text{ Å}$ und $c'_0 = 7,6 \text{ Å}$ hat das Volumen $V = 1133,7 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Es befinden sich also zwei Moleküle in dem Elementarkörper.

8. Raumgruppendifkussion.

Die Bestimmung der Raumgruppe erfolgte mit Hilfe der Auslöschungstabellen von Schleede-Schneider¹⁾. Da die Translationsgruppe noch nicht vollkommen fest liegt, wurden alle tetragonalen Raumgruppen diskutiert. Bei Beachtung der negativen Kriterien an Hand der Tab. IX blieben die folgenden tetragonalen Raumgruppen übrig:

$$\begin{array}{llll} D_{4h}^{1,4,6,7,9,12,14,17}, & D_4^{1,2,5,6,9}, & C_{4h}^{1,3,5}, & C_{4v}^{1,4,6,7,9} \\ C_{4h}^{1,2,3,4,5}, & V_d^{1,2,3,4,11}, & S_4^{1,2}, & \end{array}$$

Die Laueaufnahmen ergaben eine vierzählige Achse in der c -Richtung und eine horizontale Symmetrieebene in der a -Richtung. Es fallen deshalb die Raumgruppen der Symmetrieklassen D_{4h} , C_{4v} , D_4 , V_d weg. Dann bleiben noch übrig $C_{4h}^{1,2,3,4,5}$, $C_4^{1,3,5}$, $S_4^{1,2}$. Für die weitere Diskussion wurden diese Raumgruppen geteilt: 1. in die Raumgruppen ohne die Bedingung $h + k + l = \text{gerade}$, d. h. nicht innenzentrierte Raumgruppen, 2. in Raumgruppen mit der Bedingung $h + k + l = \text{gerade}$, also innenzentrierte Raumgruppen. Zur ersten Gruppe gehören $C_{4h}^{1,2,3,4}$, $C_4^{1,3}$, S_4^1 ; zur zweiten C_{4h}^5 , C_4^5 , S_4^2 . Unter Benutzung der positiven Kriterien, d. h. Berücksichtigung der beobachteten Auslöschungen können zunächst die Raumgruppen C_{4h}^1 , C_4^1 , S_4^1 ausgeschlossen werden, da sie überhaupt keine Auslöschungen verlangen, vorausgesetzt, daß wenigstens eine allgemeine Punktlage mit merklichem Streuvermögen besetzt ist, z. B. mit Sauerstoff. Fernerhin erscheint das Zutreffen von C_{4h}^2 und C_{4h}^3 wenig wahrscheinlich, da C_{4h}^2 nur Auslöschungen von Interferenzen mit $l = \text{ungerade}$ und C_{4h}^3 nur solche mit $h = \text{ungerade}$ verlangen. C_{4h}^4 verlangt dagegen Auslöschungen von h und $l = \text{ungerade}$, was mit der Beobachtung übereinstimmt. Es ist daher wahrscheinlich, daß hier die Raumgruppe, die sich am besten den vorhandenen Indizes anschließt, C_{4h}^4 zutrifft. In der zweiten Gruppe verlangen alle drei Raumgruppen Auslöschungen mit h und $l = \text{ungerade}$, wie beobachtet wurde. Eine Bestimmung der Raumgruppe an Hand der beobachteten Auslöschungen mit Hilfe der Herrmannschen Auslöschungstabellen²⁾ ergab als Raumgruppe C_{4h}^5 .

1) Schleede-Schneider, Röntgenspektroskopie und Kristallstrukturanalyse, 2. Bd., S. 238. 2) K. Herrmann, Röntgenographische Auslöschungstabellen, Z. Krist. 68, 288. 1928.

Eine Prüfung auf Piezoelektrizität¹⁾ nach der Methode von Giebe und Scheibe fiel negativ aus. Wenn auch damit nicht mit aller Sicherheit die Raumgruppen C_4 ausscheiden, weil möglicherweise der Effekt zu schwach war, so wird es doch bei Betrachtung ähnlicher Strukturen wahrscheinlich. Es bleiben also noch übrig $C_{4h}^{4,5}$ und S_4^2 .

Die endgültige Symmetriestimmung, etwa durch Ätzfiguren, führte bis jetzt noch nicht zum Ziele, da die Ätzfiguren nicht eindeutig waren. Weitere Versuche mit größeren Kristallen werden fortgesetzt.

9. Diskussion der Strukturen mit tetragonaler Raumgruppensymmetrie.

Aus der Symmetrie der Raumgruppen, die auf Grund der Auslöschungen dem Skapolith zugeordnet werden können und zwischen denen sich eine eindeutige Entscheidung nur bei Kenntnis der wahren Kristallsymmetrie treffen ließe, sollen im folgenden noch einige Aussagen über die mögliche Struktur des Skapoliths gemacht werden.

Es wurden zu diesem Zwecke in der Tabelle X die Punktlagen, Zähligkeiten und Symmetriebedingungen in den Raumgruppen C_{4h}^6 , C_4^5 , S_4^2 , C_{4h}^4 nach den Tabellen von P. Niggli²⁾, A. Schleede und E. Schneider³⁾, R. W. G. Wyckoff⁴⁾ zusammengestellt.

Tabelle X. Punktlagen, Zähligkeiten (z) und Eigensymmetrie in tetragonalen Raumgruppen.

$z \rightarrow$	2	4	8	16
C_{4h}^5	a) $\{000\} C_{4h}$ b) $\{00\frac{1}{2}\} C_{4h}$	c) $\{\frac{1}{2}00\} C_{2h}$ d) $\{\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\} S_4$ e) $\{00u\} C_4$	f) $\{\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\} Ci$ g) $\{0\frac{1}{2}u\} C_2$ h) $\{uv0\} Cs$	i) $\{xyz\} C_1$
C_4^5	a) $\{00u\} C_4$	b) $\{0\frac{1}{2}u\} C_2$	c) $\{xyz\} C_1$	—
S_4^2	a) $\{000\} S_4$ b) $\{00\frac{1}{2}\} S_4$ c) $\{0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\} S_4$ d) $\{0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\} S_4$	e) $\{00u\} C_2$ f) $\{0\frac{1}{2}u\} C_2$	g) $\{xyz\} C_1$	—
C_{4h}^4	a) $\{0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\} S_4$ b) $\{0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\} S_4$	c) $\{\frac{1}{4}\frac{1}{4}0\} Ci$ d) $\{\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\} Ci$ e) $\{00u\} C_2$ f) $\{0\frac{1}{2}u\} C_2$	g) $\{xyz\} C_1$	—

1) Herrn Prof. Dr. A. Schleede sei an dieser Stelle für die Überlassung der Apparatur allerbestens gedankt.

2) P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Leipzig 1919.

3) A. Schleede und E. Schneider, Röntgenspektroskopie u. Kristallstrukturanalyse I. u. II. Berlin u. Leipzig 1929.

4) R. W. G. Wyckoff, The analytical expression of the Results of the Theory of Space Groups. 2. Aufl. Publ. Carneg. Inst. of Washington 1930.

Wir haben in dem Elementarkörper, der bei den Raumgruppen C_{4h}^5 , C_4^6 , S_4^2 innenzentriert, bei der Raumgruppe C_{4h}^4 einfach ist, im ganzen folgende Atome unterzubringen:

Mejonit: $(6 + 2)$ Ca -, $12 Al$ -, $12 Si$ -, $48 O$ - und $2 (SO_4)$ Atome

Marialith: $(6 + 2)$ Na -, $6 Al$ -, $18 Si$ -, $48 O$ - und $2 (Cl)$ Atome,

wobei an Stelle des $(SO_4)''$ auch andere (komplexe) Atome (Ionen) treten können.

Wir nehmen in der Formel für den Mejonit zunächst, wie üblich, Doppelsalzbildung an und fassen die beiden Ca -Atome und die zwei $[SO_4]$ -Gruppen des »Salzmoleküls« als strukturell verschieden von den Ca -Atomen des »Feldspatmoleküls« auf. Da jedoch in keiner der in Betracht kommenden Raumgruppen sechszählige Punktlagen vorhanden sind, müssen die sechs Ca -Atome in eine 4- und eine 2zählige, oder in drei 2zählige Lagen aufgeteilt werden. Es wären daher zur Unterbringung der $(2 + 2)$ - Ca -Atome und der 2 $[SO_4]$ -Gruppen mindestens drei 2zählige Lagen erforderlich. Dies ist aber in den Raumgruppen C_{4h}^5 , C_4^6 , C_{4h}^4 nicht möglich, sodaß diese fortfallen. In der Raumgruppe S_4^2 müßten die sechs strukturell verschiedenen Atome drei 2zählige Punktlagen (2a—2d) gleichzeitig einnehmen, also z. B. die Kombinationen: $2a + 2b + 2c$, $2a + 2b + 2d$, $2b + 2c + 2d$, $2c + 2d + 2a$ bilden. Nehmen wir die zwölf Si - und zwölf Al -Atome hinzu, die wegen des Fehlens 12- und 6zähliger Punktlagen in den genannten Raumgruppen jeweils in a) $2 + 2 + 2 + 2 + 4$, b) $2 + 2 + 4 + 4$, c) $4 + 4 + 4$, d) $4 + 8$ zerfallen müssen, so scheiden die Kombinationen a) und b) aus, weil nur noch eine der 2zähligen Lagen frei bleibt. Die Kombinationen c) und d) fallen dagegen aus räumlichen Gründen fort, weil auf den tetragonalen Drehspiegelachsen nicht mehr als 2 Si - oder 2 Al -Atome bzw. Ca - bzw. S -Atome liegen können, da sonst der Abstand benachbarter Atome viel zu klein würde, gegenüber dem sonst beobachteten Abstand¹⁾.

Es ist somit unmöglich, unter dieser Voraussetzung eine zutreffende Struktur in einer der in Betracht kommenden tetragonalen Raumgruppen aufzubauen.

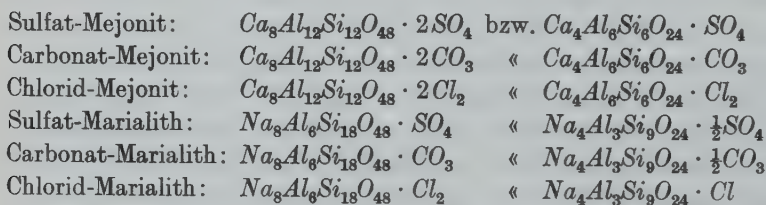
Auch für das andere Endglied der Skapolithreihe, den Marialith, kommen wir zu derselben Schlußfolgerung. Wegen des Fehlens 6zähliger Punktlagen in den genannten Raumgruppen müssen die $(6 + 2)$ Na -, $6 Al$ -, $18 Si$ -, $48 O$ - und $2 Cl$ -Atome auf die 2-, 4-, 8- und 16zähligen Punktlagen aufgeteilt werden.

1) Vgl. P. Niggli, Z. Krist. 76, 235. 1930.

Nimmt man wieder Doppelsalzcharakter an, so wären zur Unterbringung der genannten Atomanzahl mindestens fünf 2zählige Punktlagen gleichzeitig zu besetzen, welche aber in dieser Zahl in keiner der Raumgruppen vorhanden sind, wonach somit diese Möglichkeit ausgeschlossen wird.

Wir kommen daher zu dem Schluß, daß entweder die chemische Auffassung des Skapoliths als Doppelsalz nicht in der Struktur bestätigt wird, oder daß die Symmetrie der Anordnung überhaupt nicht derjenigen einer tetragonalen Raumgruppe entspricht. Wir wollen aber zunächst noch die Möglichkeit diskutieren, daß die *Ca*- bzw. *Na*-Atome des »Salzrestes« strukturell mit denen des »Feldspatrestes« gleichwertig sind¹⁾.

Diese Folgerung führt dazu, die chemischen Formeln (unter gleichzeitiger Verdoppelung der Pauschalformel) wie folgt zu schreiben:



Es erhebt sich noch die Frage, ob die »Radikale« SO_4^{--} , CO_3^{--} , Cl_2^{--} definierte Punktlagen mit bestimmter Eigensymmetrie im Raumgitter einnehmen, oder ob sie nicht in feste Lagen eingeordnet sind und vielmehr als »vagabundierende Gitterbestandteile« im Sinne Hüttigs angesehen werden können, ähnlich wie es z. B. von Jaeger in der Struktur der Ultramarine u. a. angenommen wird²⁾. Die erste Annahme würde einer Lage der $[SO_4]$ -Gruppen entsprechen, welche sie nach L. Pauling in der Sodalith-Struktur in definierter Weise einnehmen. Es kann daher zunächst vermutet werden, daß in dem ganz ähnlich liegenden Fall des Skapoliths ein gleichartiges Verhalten zutrifft. Wir ordnen daher die $[SO_4]$ -, $[CO_3]$ -, $[Cl_2]$ -Baugruppen in bezug auf die Schwerpunkte den

1) Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß L. Pauling in seiner Untersuchung über die Struktur der Mineralien der Sodalithgruppe (L. Pauling, Z. Krist. 74, 213. 1930) bereits zur Auffassung kam, daß in der Struktur keine Verschiedenheit der *Na*-Atome des »Nephelinbestandteils« und des »Salzanteils« zu erkennen ist und daher die chemische Formel z. B. des Sodaliths als: $Na_4Al_3Si_3O_{12} \cdot Cl$ zu schreiben ist. Ebenso wird, allerdings ohne Angabe von Gründen in der bereits erwähnten kurzen Notiz (L. Pauling, Proc. Nat. Acad. of Sc. 16, 453. 1930 Nr. 7) als Formel für den Mejonit: $Ca_4Al_6Si_6O_{24}(SO_4, CO_3)$ und für den Marialith: $Na_4Al_3Si_9O_{24} \cdot Cl$ angegeben, was durch die obige Formel bestätigt wird.

2) F. M. Jaeger, Trans. Faraday Soc. 25, 336, 342. 1929.

2 zähligen Punktlagen der genannten tetragonalen Raumgruppen zu, welche die Punktsymmetrie C_{4h} , C_4 und S_4 besitzen. Nach den bisherigen Erfahrungen über den Bau der $[SO_4]$ -Gruppe kann diese aber unmöglich in eine Lage mit der Eigensymmetrie C_{4h} oder C_4 , sondern höchstens mit der Eigensymmetrie S_4 gebracht werden, weshalb die Raumgruppen C_{4h}^5 und C_4^6 ausscheiden. Andererseits ist die Baugruppe $[CO_3]$ nicht mit der Punktsymmetrie C_4 , C_{4h} und S_4 in Einklang zu bringen (wie aus der Struktur der Karbonate hervorgeht), sodaß keine der genannten Raumgruppen hier zutreffen kann.

Läßt man, um alle Möglichkeiten zu erschöpfen, vorläufig die Frage offen, ob die genannten Radikale des »Salzrestes« definierte Punktlagen mit bestimmten Eigensymmetrien im Gitter einnehmen, so kann die weitere Diskussion wie folgt geschehen:

Wir nehmen entsprechend der chemischen Formel an, daß die 12 *Al*- und 12 *Si*-Atome strukturell verschiedene Punktlagen besetzen, ferner setzen wir nach den bisherigen Erfahrungen der Silikatforschung voraus, daß die *Si*-Atome annähernd tetraedrisch von *O*-Atomen umgeben werden, also nicht in Punktlagen mit der Symmetrie C_{4h} , C_4 , C_{2h} , C_i liegen können. Dann gilt folgende Aussage:

a) Raumgruppe C_{4h}^5 : Hier scheiden von vornherein aus diesem Grunde die Punktlagen 2a, 2b, 4c, 4e und 8f für die *Si*-Atome aus, diese können daher nur eine Kombination der Punktlagen: 4d + 8h oder 4d + 8g besetzen. Die letzte Kombination fällt aber aus räumlichen Gründen fort (s. o.). Ebenso ist eine Aufteilung in drei vierzählige Punktlagen 4d nicht möglich, da diese Lage ohne Freiheitsgrad ist.

In ähnlicher Weise würde bei Voraussetzung von „tetraedrischen AlO_4 -Gruppen“, worauf sowohl die engen Beziehungen zur Feldspatgruppe, wie das Verhältnis (*Al* + *Si*): *O* = 1 : 2 hindeuten, für die zwölf *Al*-Atome unter Berücksichtigung des Obigen nur die Kombination: 4d + 8h möglich sein. Da aber nur eine Lage 4d vorhanden ist, so wird diese Anordnung ausgeschlossen.

Der Beweis läßt sich auch bei Annahme höherer Koordinationszahlen (*x*) als 4 für die Aluminiumatome ausführen. Da nämlich insgesamt zu den 12 *Al*- + 12 *Si*-Atomen nur 48 *O*-Atome vorhanden sind, so muß eine Verknüpfung der $[SiO_4]$ -Tetraeder und der $[AlO_x]$ -Polyeder zu einem räumlichen Netzwerk vorhanden sein, in dem jedes *O* zu je zwei Polyedern gehört. Im Spezialfall tetraedrischer Umgebung der *Al*-Atome müßte daher jedes *O*-Atom je zwei Tetraedern angehören. Es läßt sich aber ganz allgemein zeigen, daß unter Berücksichtigung der räumlichen Lagen in der Elementarzelle und bei den als üblich angenommenen Entfernungen *Si-O* bzw. *Al-O* die *Si*- bzw. *Al*-Koordinationspolyeder nicht alle Atome gemeinsam haben können und daher mehr Sauerstoffatome gebraucht würden wie vorhanden sind. Im einzelnen soll hierauf aber nicht eingegangen werden.

b) Raumgruppe C_4^5 . Diese ist eine tetragonale Untergruppe von C_{4h}^5 , weshalb der Beweis ganz ähnlich geführt werden kann. Nehmen wir zunächst

wieder eine tetraedrische Umgebung von je 4 *O*-Atomen sowohl um die 12 *Si*-, wie um die 12 *Al*-Atome an, so kommen unter den in der Tabelle angegebenen Punktlagen nur die Lagen 4b und 8c mit der Symmetrie C_2 bzw. C_1 in Betracht. Es müßten daher auf jeder tetragonalen Schraubenachse 2 *Si*- + 2 *Al*-Atome liegen, was aus Platzgründen jedoch nicht möglich ist (s. o.). Auch wenn man die Voraussetzung tetraedrischer $[AlO_4]$ -Baugruppen fallen läßt, so ergibt sich aus ähnlichen Gründen wie bei der Raumgruppe C_{4h}^5 ebenfalls keine befriedigende Anordnung.

c) Raumgruppe S_4^2 . Die 12 *Si*-Atome können wie folgt verteilt werden: a) $2 + 2 + 2 + 2 + 4$; b) $2 + 2 + 4 + 4$; c) $2 + 2 + 8$; d) $4 + 8$. Die Kombination a) ist jedoch auszuschließen, da nach Obigem auf einer tetragonalen Drehspiegelachse nicht mehr als zwei *Si*-Atome liegen können. Nimmt man hierzu die 12 *Al*-Atome, welche ebenfalls sich nur in derselben Weise aufteilen lassen, so fallen aus dem gleichen Grunde die Kombinationen b) fort, welche 2 oder mehr gleichwertige Lagen 4e oder 4f oder eine Verbindung der Lagen $2a + 2b + 4e$ bzw. $2c + 2d + 4f$ enthalten. Diese Kombinationen ergeben jedoch keine Möglichkeit, noch 2 $[SO_4]$ -Gruppen gittermäßig unterzubringen und sollen daher nicht weiter diskutiert werden.

d) Raumgruppe C_{4h}^4 . Hier kommen für die 12 *Si*-Atome unter Berücksichtigung der Länge der *c*-Achse nur folgende Möglichkeiten in Betracht: a: $2a + 2b + 4e + 4f$; b: $2a + 2b + 8g$; c: $4e + 8g$; d: $4f + 8g$. Schließt man für die *Al*-Atome ebenfalls die Symmetrie C_4 aus, so erhält man prinzipiell die gleichen Lagen. Da die Punktlagen 2a und 2b keinen Freiheitsgrad haben, und da ferner aus räumlichen Gründen nicht gleichzeitig zwei Lagen 4e oder 4f besetzt werden können, so trifft keine dieser Kombinationen zu. Auch wenn sich die *Al*-Atome in Lagen 4c oder 4d mit der Eigensymmetrie C_4 befinden entsprechend einer oktaedrischen Umgebung mit *O*-Atomen, so kann diese Raumgruppe nicht zutreffen.

Diese Folgerungen gelten auch für das andere Endglied Marialith. Wie bereits oben ausgeführt, ist eine Struktur mit Doppelsalzcharakter nicht möglich. Rechnet man aber die zwei *Na*-Atome des »Salzrestes« als strukturell identisch mit den sechs *Na*-Atomen des »Feldspatrestes« und vereinigt sie zu zwei 4- bzw. zu einer 8zähligen Lage, so wären immer noch wenigstens drei 2zählige Punktlagen für die *Al*-, *Si*- und *Cl*-Atome notwendig, was in den Raumgruppen C_4^5 , C_{4h}^5 und C_{4h}^4 nicht möglich ist. In der Raumgruppe S_4^2 können aus räumlichen Gründen neben drei Lagen 2a—2d nicht noch eine oder mehr vierzählige Lagen 4e oder 4f besetzt werden, um die restlichen 4 *Al*- bzw. 16 *Si*-Atome unterzubringen.

Wir kommen nach dem Vorstehenden zu dem Schluß, daß ein Aufbau aus strukturell verschiedenen 12 *Si*- und 12 *Al*-Atomen mit keiner der tetragonalen Raumgruppen C_4^5 , C_{4h}^5 , S_4^2 , C_{4h}^4 verträglich ist. Da andererseits nur diese Raumgruppen nach der vorausgehenden röntgenographischen Untersuchung unter allen tetragonalen Raumgruppen allein

mit den Auslöschungen vereinbar sind, so müssen wir annehmen, daß die wahre Symmetrie des Skapoliths einer niedrigen symmetrischen Raumgruppe zuzuordnen ist.

10. Allgemeines über feinbauliche Mimesie.

Es liegt daher beim Skapolith anscheinend ein ähnlicher Fall vor wie beim Analcim, bei dem zuerst E. Schiebold¹⁾ an Hand der Messungen von J. Gruner²⁾ zeigte, daß die wahre Symmetrie der Atomanordnung nicht mit der kubischen Raumgruppe O_h^{10} übereinstimmt. Diese Vermutung ist inzwischen mehrfach bestätigt worden [W. Taylor³⁾, F. Kästner⁴⁾, W. Hartwig⁵⁾]. Diese merkwürdige feinbauliche Mimesie einer höheren Symmetriegruppe scheint eine allgemeinere Bedeutung zu haben, insofern als sie die feinstrukturelle Abstufung der oft beobachtbaren mikroskopischen und makroskopischen Pseudosymmetrie und Mimesie vieler wichtiger Kristallarten darstellt. Die Abweichungen von der angestrebten Symmetrie sind so klein, daß sie mit den gewöhnlichen kristallographischen Methoden nicht erfaßt werden können und auch die Kantenlängen des Elementarkörpers stimmen innerhalb der üblichen Genauigkeit der Röntgenmessungen überein (vgl. W. Hartwig l. c.).

Zur Erklärung des pseudosymmetrischen Verhaltens von Analcim ist von W. Taylor³⁾ angenommen worden, daß sich die 32 *Si*- und 16 *Al*-Atome statistisch nach Art eines Mischkristalls über eine 48zählige Punktlage der Raumgruppe O_h^{10} verteilen, so daß beide die Zentren von Sauerstofftetraedern bilden, die nur wenig geometrisch verschieden sind. Es ist dann allerdings schwer einzusehen, warum das Verhältnis *Al*:*Si* bei den verschiedensten Vorkommen stets konstant zu 1:2 gefunden wird, worauf W. Taylor bereits hingewiesen hat. E. Schiebold⁶⁾ nahm daher an, daß die wahre Symmetrie des Analcims der tetragonalen Raumgruppe D_{4h}^{20} mit fast genau kubischem Elementarkörper entspricht, die eine hochsymmetrische Untergruppe von O_h^{10} ist, in welcher die 48zählige Punktlage so in strukturell unabhängige Komplexe aufgespalten ist, daß das Verhältnis *Al*:*Si* gerade 1:2 wird (vgl. auch F. Kästner l. c.). Die beobachtete kubische Symmetrie kann dann leicht durch zwillingsmäßige Verwachsung tetragonaler Individuen erklärt werden in der Weise, daß die »tetragonale Achse« der Reihe nach in drei aufeinander senkrechte Richtungen des Raumes fällt.

Falls die Individuen der Zwillingskomplexe von feinbaulicher Größenordnung werden und statistisch über die drei Richtungen des Raumes verteilt sind, würde diese Auffassung sich derjenigen von Taylor nähern. Eine Entscheidung zwischen beiden Annahmen ist zur Zeit nicht möglich, da die Streufunktionen von *Al* und *Si* weitgehend übereinstimmen⁷⁾.

1) E. Schiebold, Trans. Faraday Soc. 25. 1929.

2) J. Gruner, Z. Krist. 68, 363. 1928.

3) W. Taylor, Z. Krist. 74, 1. 1930.

4) F. Kästner, Z. Krist. 77, 353. 1931.

5) W. Hartwig, Naturw. 18, 601. 1930; Z. Krist. 78, 173. 1931.

6) E. Schiebold, Naturw. 18. 1930, H. 31.

7) Vgl. auch die Ausführungen von F. M. Jaeger im Falle der Ultramarine, Trans. Faraday Soc. l. c.

Beim Skapolith lassen sich ebenso beider Auffassungen vertreten. Nach L. Pauling (l. c.) verteilen sich die 24 ($Al + Si$)-Atome im Elementarkörper statistisch über die Punktlagen der Raumgruppe C_{4h}^5 . Dabei ändert sich die Raumgruppensymmetrie in dem Maße als $[AlO_4]$ -Tetraeder an Stelle von $[SiO_4]$ -Tetraedern eingebaut werden. Durch Probieren gelangt Pauling zu einem Strukturvorschlag, der — soweit aus den vorläufigen Angaben ersichtlich — mit den Röntgeninterferenzen an der tetragonalen Basisfläche im Einklang zu stehen scheint.

11. Diskussion von Strukturen mit statistischer Verteilung von Si und Al über tetragonale Punktlagen.

Wir wollen zunächst die Auffassung der statistischen Verteilung durch Diskussion der Raumgruppen C_{4h}^5 , C_4^5 , S_4^2 und C_{4h}^4 prüfen.

1. Raumgruppe C_{4h}^5 . Nehmen wir Al - wie Si - im Schwerpunkt von Sauerstofftetraedern an, so kommen hier nur die Punktlagen mit entsprechender Eigensymmetrie, also 8h, 16i, 8g, 4d in Betracht. Die letzteren fallen indessen fort, da die Lage 4d mindestens zweimal besetzt werden müßte und hierfür wie bei 8g kein ausreichender Platz vorhanden ist. Es bleibt daher nur die Kombination übrig, bei der die 24 (Si , Al)-Atome sich statistisch über die Punktlagen 8h und 16i verteilen, d. h. ein Drittel der Atome muß in den horizontalen Symmetrieebenen liegen. Die zugehörigen Sauerstofftetraeder haben daher ihre Kanten entweder parallel zu den Spiegelebenen, wie z. B. die Kante O_5-O_6 in der Fig. 2 oder senkrecht dazu, wie z. B. die Kante über O_2 . Da nach den früheren Ausführungen alle O -Atome je zwei $[SiO_4]$ - bzw. $[AlO_4]$ -Tetraedern angehören müssen, so hat man diese Tetraeder zu je 4 zu Viererringen zu verknüpfen, deren Zentren (z. B. A und O) auf den tetragonalen Achsen liegen (Lage 2a oder 2b)¹⁾. (Vgl. Fig. 2.) Die 16 $[SiO_4]$ -Tetraeder mit Si -Atomen in allgemeiner Lage, die sich in 4 Gruppen von je 4 in spiegelbildlicher Lage einteilen, müssen wieder Ringe von je 4 Tetraedern bilden, deren Zentren (z. B. M und E) aus räumlichen Gründen nur auf den vierzähligen Drehspiegelachsen in die Lage 4d (S_4) fallen können. Verknüpft man je zwei spiegelbildlich zueinander stehende Ringe durch Drehung der Tetraeder, bis die Spitzen (z. B. O_4) in den Spiegelebenen zusammenstoßen, so entstehen zwei Komplexe Si_8O_{20} , der eine mit dem Schwerpunkt (M) in $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$, der andere (E) in $(0\frac{1}{2}0)$. Schließlich wird durch eine entsprechende Drehung um die vertikalen Achsen erreicht, daß die noch freien Ecken der Viererringe

¹⁾ Es genügt, sich bei der weiteren Diskussion auf die eine Lage 2a zu beschränken.

mit den Zentren (A) in $(00\frac{1}{2})$ und (O) in $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ mit den noch freien O -Atomen der Si_6O_{20} -Komplexe zusammenfallen (z. B. mit O_2). Dadurch entsteht ein räumliches Netzwerk von $[SiO_4]$ - bzw. $[AlO_4]$ -Tetraedern, wo jedes O -Atom zwei Tetraedern angehört, so daß das Verhältnis $(Al + Si): O = 1:2$ herauskommt.

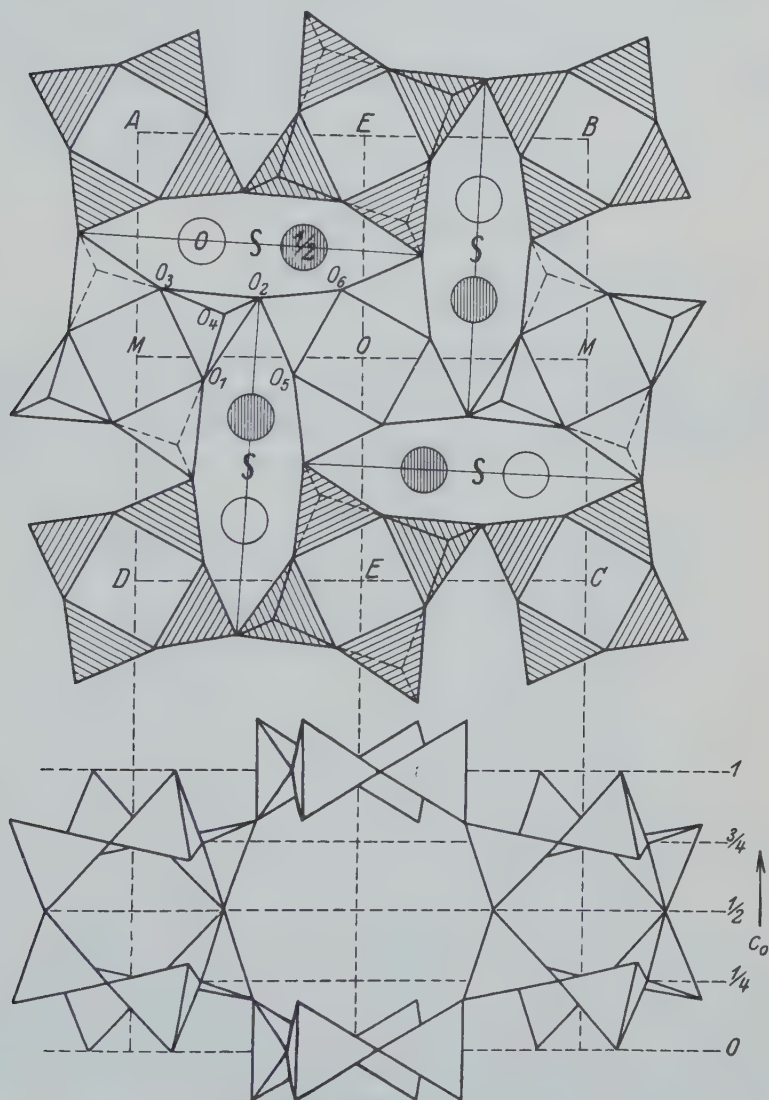


Fig. 2. Projektion der Skapolithstruktur auf die tetragonale Basis (obere Hälfte) und auf die (100)-Fläche (untere Hälfte). (Erklärung im Text.)

Die gefundene Anordnung ist in der Fig. 2 in der Horizontalprojektion (obere Hälfte) und in der vertikalen Teilprojektion auf die Mittelebene durch *MOM* dargestellt (untere Hälfte). Die Tetraeder sind als undurchsichtig gedacht, um einen räumlichen Eindruck zu erwecken. Die schraffierten Tetraeder gehen aus den weißen durch Translation um die halbe Raumdiagonale hervor. Die Spiegelebenen liegen in der Höhe 0 und $\frac{1}{2}c_0$ parallel zur Zeichenebene, die Tetragpyren gehen durch (000) und $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, die Tetragpyroiden durch $(0\frac{1}{2}\frac{1}{4})$ und $(\frac{1}{2}0\frac{3}{4})$. Die Symmetriezentren liegen in den Lagen 2a, 2b, 4c und 8f. Wir wollen jetzt die Koordinaten der O- und Si-Atome für den allgemeinsten Fall aufstellen: Die 8zählige Punktlage 8h lautet nach Wyckoff:

$$\{xy0, \bar{x}\bar{y}0, \bar{y}x0, y\bar{x}0\} + \text{i. z. } \{ \quad \}$$

Die 16-zählige Punktlage (16i) lautet allgemein:

$$\{xyz, \bar{y}xz, \bar{x}\bar{y}z, y\bar{x}z; xy\bar{z}, \bar{y}x\bar{z}, \bar{x}\bar{y}\bar{z}, y\bar{x}\bar{z}\} + \text{i. z. } \{ \quad \}$$

Die Gemeinsamkeit der Tetraederecken erfordert in Verbindung mit der Raumgruppensymmetrie eine Anzahl Koordinatenbeziehungen zwischen den Sauerstoffatomen O_1 — O_8 der Figur. Wählen wir die Atome O_1, O_2, O_4, O_5 als unabhängig, so ergeben sich folgende relative Koordinatenwerte:

Tabelle XI.
Koordinaten der Sauerstoff- und Siliziumatome.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
O_1	$\frac{1}{2}a_0 + x_1$	y_1	$\frac{1}{4}c_0 + z_1$
O_2	$\frac{1}{2}a_0 - x_2$	y_2	$\frac{1}{4}c_0 + z_2$
O_3	$\frac{1}{2}a_0 - y_1$	x_1	$\frac{1}{4}c_0 - z_1$
O_4	$\frac{1}{2}a_0 - x_4$	y_4	$\frac{1}{2}$
O_5	$\frac{1}{2}a_0 + x_5$	$\frac{1}{2}a_0 - y_5$	0
O_6	$\frac{1}{2}a_0 - y_5$	$\frac{1}{2}a_0 - x_5$	0
O_7	$\frac{1}{2}a_0 - x_2$	y_2	$\frac{1}{4}c_0 + z_2$
O_8	$\frac{1}{2}a_0 - x_2$	y_2	$-\frac{1}{4}c_0 - z_2$
Si_1	$\frac{1}{2}a_0 - u_1$	$\frac{1}{2}a_0 - v_1$	0
Si_2	$\frac{1}{2}a_0 - u_2$	v_2	$\frac{1}{4}c_0 + w_2$

Danach sind im allgemeinsten Falle 10 Sauerstoffparameter ($x_1 y_1 z_1, x_2 y_2 z_2, x_4 y_4, x_5 y_5$) zu bestimmen. Nimmt man die $[SiO_4]$ - bzw. $[AlO_4]$ -Tetraeder als starr an mit einer gegebenen Entfernung Si—O bzw. Al—O und einer mittleren Länge *e* der Tetraederkante und führt zur Festlegung der Tetraederlagen Eulersche Winkel ein¹⁾, so reduziert sich die Zahl der Sauerstoffparameter auf drei.

1) Vgl. W. Hofmann, Z. Krist. 78, 279—333. 1931.

Besonders einfache Verhältnisse treten auf, wenn die 16 Tetraeder (in allgemeiner Lage) so gelegt werden, daß ihre Kanten ebenfalls nur horizontal oder vertikal liegen, sodaß ebene Viererringe von Si- bzw. Al-Atomen entstehen. In diesem Fall reduziert sich die Zahl der Silizium- und Sauerstoffparameter weiter auf 1, nämlich auf die (mittlere) Kantenlänge des $[SiO_4]$ - bzw. $[AlO_4]$ -Tetraeders. Wir setzen zur Abkürzung die Länge der Horizontalprojektion $MO_2 = p$, $MO_4 = q$, $OO_2 = s$, wobei

$$p = \frac{e}{2} + \sqrt{\frac{3}{4}e^2 - \left(\frac{c_0}{4} - \frac{e}{2}\right)^2}, \quad q = p - e \cos(\alpha + \chi),$$

$$\sin \chi = \frac{c_0/4 - e/2}{\frac{e}{2}\sqrt{3}}, \quad \cos \alpha = 1/\sqrt{3}, \quad s = \frac{e}{2}(1 + \sqrt{2}),$$

$$t_1 = \frac{e}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \cos(2\alpha - 90 + \chi), \quad t_2 = \frac{e}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} \sin(2\alpha - 90 + \chi),$$

wenn wir den Neigungswinkel der Tetraederbasisfläche gegen die Horizontalebene mit χ bezeichnen ($\alpha = 54^\circ 44'$ = Neigungswinkel der Tetraederkante gegen die Basis), und a_0, c_0 die Kantenlängen des Elementarkörpers sind. Es ist dann in die obige Koordinatentabelle einzusetzen

$$\begin{cases} x_2 = \pm \sqrt{p^2 - y_2^2} \\ y_2 = \frac{1}{4}a_0 + \frac{p^2}{a_0} - \frac{1}{4}\frac{e^2}{a_0}(1 + \sqrt{2})^2 \\ z_2 = \frac{e}{2} - \frac{1}{4}c_0 \end{cases} \quad \begin{cases} x_1 = \frac{e}{2p}(y_2 - x_2) \\ y_1 = \frac{e}{2p}(y_2 + x_2) \\ z_1 = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} x_4 = \frac{q}{p}x_2 \\ y_4 = \frac{q}{p}y_2 \end{cases} \quad \begin{cases} x_5 = \frac{1/2a_0 - (y_2 + x_2)}{1 + \sqrt{2}} \\ y_5 = \frac{1/2a_0 - (y_2 - x_2)}{1 + \sqrt{2}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} u_1 = \frac{1 + \sqrt{2}}{2 + \sqrt{2}}x_2 \\ v_1 = \frac{1 + \sqrt{2}}{2 + \sqrt{2}}(1/2a_0 - y_2) \end{cases} \quad \begin{cases} u_2 = x_2(1 - t_1/p) \\ v_2 = y_2(1 - t_1/p) \\ w_2 = z_2 + t_2 \end{cases}$$

Setzen wir für die Länge der Tetraederkante den mittleren Wert $e = 2,70 \text{ \AA}$ ein, entsprechend einem mittleren Abstand $Si-O$ bzw. $Al-O = 1,65 \text{ \AA}$, so erhalten wir ein Netzwerk von $[AlO_4]$ bzw. $[SiO_4]$ -Tetraedern, das mit der von L. Pauling (l. c.) ohne nähere Begründung

angegebenen Struktur übereinstimmt. Aus dem Obigen geht aber hervor, daß der Paulingsche Vorschlag nur eine ganz spezielle Lösung des Problems darstellt. Mit dem obigen Wert von $e = 2,70$ berechnen wir (mit $a_0 = 12,2 \text{ \AA}$ und $c_0 = 7,62 \text{ \AA}$) folgende Parameter:

$$\begin{array}{lllll}
 p = 3,62 \text{ \AA} & x_2 = \pm 1,57 \text{ \AA} & x_1 = 0,625 \text{ \AA} & x_4 = 1,14 \text{ \AA} & x_5 = 0,529 \text{ \AA} \\
 q = 2,63 \text{ \AA} & y_2 = 3,25 \text{ \AA} & y_1 = 1,80 \text{ \AA} & y_4 = 2,36 \text{ \AA} & y_5 = 1,83 \text{ \AA} \\
 \chi = 13^\circ 43' & z_2 = -0,555 \text{ \AA} & z_1 = 0 & u_2 = 0,840 \text{ \AA} & \\
 & u_1 = 1,11 \text{ \AA} & & v_2 = 1,735 \text{ \AA} & \\
 & v_1 = 2,02 \text{ \AA} & & w_2 = 0,555 \text{ \AA} &
 \end{array}$$

Mit diesen Werten ergeben sich die in der Tabelle XII verzeichneten speziellen relativen Koordinaten der O- und Si-Atome¹⁾:

Tabelle XII.
Ideale relative Koordinaten der Sauerstoff- und
Siliziumatome.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>O</i> ₁	0,551	0,1475	0,250
<i>O</i> ₂	0,371	0,266	0,177
<i>O</i> ₄	0,4065	0,193	0,500
<i>O</i> ₅	0,5435	0,350	0
<i>Si</i> ₁	0,409	0,334	0
<i>Si</i> ₂	0,431	0,142	0,323

Die *z*-Koordinate von *O*₂ ist ganz ähnlich dem von Pauling angegebenen Wert (0,175), während sich bei *z* (*Si*₂) zunächst eine gewisse Differenz ergibt. Betrachtet man aber in Fig. 2 nicht das in der Höhe $\frac{1}{4}c_0 + w_2$ liegende Atom, sondern das durch Drehspiegelung daraus hervorgehende in der Höhe $\frac{1}{4}c_0 - w_2$, so ergibt sich $z = 0,177$. Dieser Wert liegt in der Nähe des von Pauling angegebenen Wertes $z = 0,205$, wobei die Länge der *a*₀-Achse zu 12,27 Å genommen wurde.

Die Schwerpunkte der [*SO*₄]'-Gruppen (bzw. [*CO*₃]'- bzw. [*Cl*₂]'-Gruppen) können nur in den 2-zähligen Punktlagen 2a oder 2b liegen. In der Lage 2a würden die [*SO*₄]-Gruppen keinen Platz finden, da sie von den O-Atomen des Viererrings zu nahe umgeben wären, dagegen ist in der Lage 2b genügend Platz vorhanden, wie man sich an Hand der seitlichen Projektion der Figur 2 leicht überzeugt. Die [*SO*₄]-Gruppe kommt in einen annähernd kugelförmigen Hohlraum zu liegen, ganz

1) In Bruchteilen der entsprechenden Kantenlänge des Elementarkörpers.

ähnlich wie im Sodalith und den anderen Feldspatvertretern¹⁾. Für die Ca -Atome kommen, da eine Lage 2b schon anderweitig besetzt ist, nur die 4- oder 8zähligen Punktlagen in Betracht. An Hand der Fig. 2 und mit Berücksichtigung der Ionengrößen von Ca^{+2} , Na^{+} , O^{-2} überzeugt man sich leicht, daß die Lagen 4c, 4d, 4e, 8g, 8f zu verwerfen sind, da sie die Ca^{+2} -Ionen zu nahe an O^{-2} -Ionen oder zu anderen positiven Ionen bringen. Es bleibt somit nur die 8zählige Lage 8h übrig, wo die Ca^{+2} -Ionen in den horizontalen Spiegelebenen liegen. Durch Probieren findet man eine Lage innerhalb des noch freien Raumes der Horizontalprojektion, wo die Ca^{+2} -Ionen von 4 bzw. 8 O^{-2} -Ionen im üblichen Abstand $Ca - O = 2,5 \pm 0,02 \text{ \AA}$ im Mittel umgeben sind²⁾. (In der Fig. 2 durch große leere und schraffierte Kreise bezeichnet.) Je 4 Ca^{+2} -Ionen, welche die Ecken eines Quadrats mit der Kantenlänge $4,90 \text{ \AA}$ bilden, umgeben eine $[SO_4]$ -Gruppe³⁾.

2. Raumgruppen C_4^5 , S_4^2 , C_{4h}^4 . In der Raumgruppe C_4^5 können die Si - bzw. Al -Atome als Tetraederschwerpunkte aus Symmetriegründen keine 2zählige Lage 2a (C_4) einnehmen. Auch 4zählige Lagen 4b kommen nicht in Betracht, da zur Unterbringung von 24 (Si , Al) neben 8zähligen Lagen wenigstens zwei 4zählige nötig sind, wofür aber kein Platz ist. Es müssen daher alle 24 (Si , Al)-Atome 8zählige Lagen einnehmen. Eine mögliche Struktur ergibt sich aus der oben diskutierten Anordnung unter Beachtung, daß C_4^5 eine Untergruppe von C_{4h}^5 ist. Die horizontalen Symmetrieebenen und die Symmetriezentren der Fig. 2 fallen fort und die Struktur erhält mehr Freiheitsgrade.

In der Raumgruppe S_4^2 können sich die 24 Si - bzw. Al -Atome unter Berücksichtigung der Ionenabstände auf folgende Punktlagen verteilen:

- | | |
|------------------------------------|-----------------------------------|
| a) $2a + 2b + 2c + 2d + 8g + 8g$ | $\beta)$ $2a + 2b + 4f + 8g + 8g$ |
| $\gamma)$ $2c + 2d + 4e + 8g + 8g$ | $\delta)$ $8g + 8g + 8g$ |

Die Kombination a) fällt weg, da keine Möglichkeit mehr ist, die 2 $[SO_4]$ -Gruppen unterzubringen. Die Kombinationen $\beta)$ und $\gamma)$ ergeben zwar ein räumliches Netzwerk von $[SiO_4]$ - bzw. $[AlO_4]$ -Tetraedern, wobei keine ebenen Viererringe sondern Spiralen auftreten, doch ist ein solcher Aufbau nicht wahrscheinlich, weil keine Hohlräume zur Aufnahme der $[SO_4]$ -Gruppen usw. mehr vorhanden sind. Es bleibt daher nur die

1) F. M. Jaeger, Trans. Faraday Soc. 25, 336 ff. 1929; L. Pauling, Z. Krist. I. c.

2) P. Niggli, Z. Krist. 76, 235. 1930.

3) Die Prüfung der angegebenen Struktur mit Hilfe der Röntgeninterferenzen ist im Gange und wird in einer späteren Publikation in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden.

Möglichkeit δ) übrig, in der alle *Si*-Atome drei Freiheitsgrade besitzen. Durch entsprechende Abänderung der beschriebenen Struktur entstehen wiederum mehr Freiheitsgrade des räumlichen Netzwerks, welches soweit als möglich der Symmetrie von S_4^2 sich anpassen läßt.

Auch in der Raumgruppe C_{4h}^4 wäre nur eine Struktur möglich, bei der die 24 (*Si*, *Al*)-Atome sich auf drei allgemeine Lagen 8g verteilen. Es soll deshalb vorläufig von einer weiteren Diskussion der genannten Raumgruppen abgesehen werden.

12. Diskussion von Strukturen mit niedrigerer als tetragonaler Symmetrie.

Versucht man möglichst weit auf dem formalen Boden der Raumgruppentheorie vorzudringen, so wäre das Nächstliegende — wenigstens für die beiden Endglieder der Skapolithmischungsreihe Marialith und Mejonit — eine niedriger symmetrische Untergruppe der genannten tetragonalen Raumgruppen zugrunde zu legen. Ähnlich wie beim Analcim kann die rein statistische Auffassung keine Rechenschaft geben, warum in diesen Grenzfällen gerade ein konstantes stöchiometrisches Verhältnis *Al*: *Si* = 1 : 3 beim Marialith und 1 : 1 beim Mejonit nach den Analysen gefunden wird. Man müßte allenfalls annehmen, daß eine »geordnete Mischphase« vorliegt, wie sie bei gewissen metallischen Legierungen beobachtet wird. Abgesehen von der Schwierigkeit, daß eine solche Verteilung einem inneren Gleichgewicht entspricht, das in silikatischen Mischkristallen höchst selten erreicht ist, käme die Vorstellung einer geordneten Mischkristallphase der Auffassung als Zwillingengebilde nahe, wenn die Größe des »Obergitters« mit der Größe der Teilindividuen des Zwillings vergleichbar wird.

Mit Benutzung dieses Zwillingsbaues aus Lamellen, deren Symmetrie einer Untergruppe entspricht, läßt sich eine stöchiometrische Verteilung der *Si*- und *Al*-Atome auf strukturell definierte Punktlagen vornehmen, entsprechend dem konstanten Chemismus. Die röntgenographische Symmetrie entspricht in einem solchen Falle bei genügend kleiner Größe der Zwillingssteile der beobachteten höheren Symmetrie, da sich die Intensitäten entsprechender Interferenzen überlagern. Die Untergruppen von C_{4h}^6 , C_4^5 , S_4^2 sind monoklin oder triklin, und zwar hat C_{4h}^6 die Untergruppen: C_{2h}^3 , C_2^3 , C_s^3 , C_1^1 , C_1^1 ; C_4^5 : C_2^3 und C_1^1 ebenso S_4^2 . Spezialisiert man zwei solche Untergruppen, dadurch daß man den Elementarkörper passend wählt ($a_0 = c_0 \sqrt{2}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 135^\circ$), so resultiert z. B. durch Verzwilligung zweier Kristallindividuen, die auf diesen Elementarkörper

bezogen sind, nach der Ebene $\{100\}$ eine mimetisch tetragonale Struktur der geforderten Symmetrie, vorausgesetzt, daß die Zwillingssteile genügend klein bzw. die Verwachsung recht innig ist.

Wählen wir zunächst die höchstsymmetrische monokline Untergruppe C_{2h}^3 in entsprechender Anordnung, so zerfällt jede 16zählige Punktlage (C_1) von C_{4h}^5 in zwei 8zählige (C_1), jede 8zählige Punktlage (C_s) von C_{4h}^5 in zwei 4zählige Lagen (C_s) in Zwillingsstellung. Durch Kombination von 4- und 8zähligen Lagen können wir somit die 12 *Si*- und die 12 *Al*-Atome des Mejonits in strukturell definierten Punktlagen im Rahmen der Symmetrie von C_{2h}^3 unterbringen und so einen Grund für die konstante Zusammensetzung angeben. Dagegen läßt sich das Verhältnis $Al:Si = 6:18 = 1:3$ beim Marialith nicht auf diese Weise ableiten. Dies zwingt dazu, wenigstens dem Marialith eine niedriger symmetrische Untergruppe von C_{2h}^3 zuzuordnen. Dies kann hier nur C_s^3 sein. Die 8zählige Lage (C_1) von C_{2h}^3 zerfällt dann in zwei 4zählige Lagen (C_1), die 4zählige Lage (C_s) von C_{2h}^3 in zwei 2zählige Lagen (C_s) mit 2 Freiheitsgraden. Besetzen wir also 2zählige und 4zählige Lagen in C_s^3 mit *Si*- und *Al*-Atomen, so lassen sich ohne Schwierigkeit die Verhältnisse $Al:Si = 6:18$ und $12:12$ herstellen. Bemerkenswert ist, daß auch den stöchiometrischen Verhältnissen $Al:Si = 1:2$ und $= 5:7$ in der Mischungsreihe auf Grund dieser Auffassung eine »geordnete Struktur« im Rahmen der Symmetrie von C_s^3 entsprechen würde. Man könnte schließlich auch aus triklinen Raumgruppen C_1^4 und C_1^1 als Untergruppen durch passende Verzwillingung von pseudosymmetrischen Einzelindividuen die komplexe pseudotetragonale Symmetrie der Skapolithe herleiten.

Die Verteilungsmöglichkeiten der *Ca*-, *Al*-, *Si*-, *O*-Atome und der Radikale $[SO_4]$, $[CO_3]$, $[Cl_2]$ auf die Punktlagen der Raumgruppe C_s^3 bzw. C_1^4 oder C_1^1 sind sehr mannigfaltig. Die oben angegebene Struktur ist nur eine von vielen, und es ist daher die weitere systematische Strukturdiskussion an Hand des experimentellen Materials einer späteren Veröffentlichung vorbehalten.

Zusammenfassung.

1. Am Skapolith von Arendal und vom Mte. Somma wurden die Gitterkonstanten zu $a_0 = 12,09 \pm 0,006 \text{ \AA}$, $c_0 = 7,580 \pm 0,004 \text{ \AA}$ bzw. $a_0 = 17,24 \pm 0,015 \text{ \AA}$, $c_0 = 7,619 \pm 0,006 \text{ \AA}$ bestimmt.
2. Die tetragonale Elementarzelle ist mit großer Wahrscheinlichkeit innenzentriert und enthält 2 Moleküle Skapolith.
3. Unter den tetragonalen Raumgruppen stimmt am besten die Raumgruppe C_{4h}^5 mit der Statistik der Röntgeninterferenzen überein, jedoch

stehen auch die Raumgruppen C_4^6 und S_4^2 (sowie evtl. C_{4h}^4) nicht in Widerspruch mit den Betrachtungen.

4. Aus der Diskussion der Punktlagen in den genannten tetragonalen Raumgruppen folgt, daß der Skapolith strukturehemisch nicht als »Doppelsalz« gedeutet werden kann und daß die wahre Symmetrie der möglichen Atomanordnung mit einer tetragonalen Raumgruppe nicht verträglich ist.
5. Gemäß dem analogen Fall beim Analcim wird die Bedeutung der »feinbaulichen Mimesie« hervorgehoben, welche sich sowohl statistisch wie durch mimetische Verzwillingung niedriger symmetrischer Individuen erklären läßt.
6. Es wird eine mögliche Struktur aus den Symmetrieelementen der Raumgruppe C_{4h}^5 hergeleitet, die als Spezialfall eine von L. Pauling angegebene Struktur enthält.
7. Die Auffassung als komplexe Zwillingsbildung aus niedriger symmetrischen Individuen mit spezialisierten monoklinen und triklinen Untergruppen von C_{4h}^5 wird näher erläutert.

Eingegangen den 7. September 1931.

Silicate structures of the cristobalite type:

I. The crystal structure of α -carnegieite (NaAlSiO_4).

By

Tom. F. W. Barth and E. Posnjak.

Introduction.

The compound NaAlSiO_4 is known to exist in several polymorphic modifications. Investigations of their stability relations¹⁾ showed that the hexagonal modification, known under the mineral name nephelite, is the stable form at room temperature and up to 1248°C , where it changes into carnegieite. By quenching from above this temperature carnegieite may, however, be preserved in its unstable field, but undergoes an inversion at about 690°C . This inversion is readily reversible, and the modification below 690° may be designated as β -carnegieite, while the modification which exists above this temperature and up to the melting temperature of carnegieite may be designated in the accepted way as α -carnegieite. N. L. Bowen and J. W. Greig (op. cit.) have shown that α -carnegieite is optically isotropic and therefore must have cubic symmetry.

X-ray diffraction measurements.

Since no single crystals of α -carnegieite are available, only the powder method could be used in the X-ray study of its crystal structure. X-ray diffraction has to be obtained above the inversion temperature, that is, above 690°C . This was accomplished by equipping a somewhat modified cassette of the General Electric diffraction apparatus with an electric furnace consisting of two parallel heating coils placed horizontally. The powdered material which is to be examined, inclosed in a silica glass capillary, is placed between the two heating coils and rotated during the exposure. The exposures, using K_α radiation of molybdenum, were made at 750°C and at 770°C . The measurements of the diffraction lines obtained from the spectrogram taken at 750°C are given in table I.

1) N. L. Bowen, Am. J. Sci. **33**, 551. 1912; N. L. Bowen and J. W. Greig, *ibid.* **10**, 204. 1925.

Table I.
Powder diffraction data from α -carnegieite at 750°C; $\lambda = 0.710 \text{ \AA}$.

Planar spacing	Estimated intensity	Indices	a_0
4.29	10 +	111(1)	7.43
2.61	9	110(2)	7.38
2.23	0.5	113(1)	7.40
2.13	3	111(2)	7.38
1.845	1	100(4)	7.38
1.690	4	133(1)	7.37
1.645	0.5 —	120(2)	7.35
1.500	6	112(2)	7.36
1.415	2	{ 111(3)	7.36
		{ 115(1)	
1.300	3	110(4)	7.36
1.243	2	135(1)	7.36
1.163	2	130(2)	7.36
1.061	0.5	111(4)	7.36
1.024	0.5	230(2)	7.38
0.980	1	123(2)	7.38
0.957	0.5	{ 355(1)	7.35
		{ 137(1)	
			$a_0 = 7.37 \pm 0.02 \text{ \AA}$

The indices corresponding to the plane of each reflection were assigned in the usual way from the values of the ratios of $\sin^2 \theta$. The length of the edge of the unit cube given in the last column of table I was then calculated for each reflection. By averaging the results from individual lines the length of the edge of the unit cube $a_0 = 7.37 \pm 0.02 \text{ \AA}$ is obtained. From the spectrogram taken at 770°C the value $a_0 = 7.38 \pm 0.02 \text{ \AA}$ resulted.

Usually the knowledge of the density can be used to check the correctness of the edge determination by calculating the volume of the unit cube from the equation,

$$a_0^3 = \frac{Mm}{\rho}$$

where a_0 is the length of the edge of the cube, M the mass of a carnegieite "molecule" (NaAlSiO_4), m the number of molecules within the unit, and ρ the density of carnegieite. Unfortunately, the density of α -carnegieite is not readily determinable, owing to its inversion into the β -modification at approximately 690°C. For the latter the value of its density is given by Bowen (op. cit., p. 564) as 2.513. The density of α -carnegieite

is probably somewhat lower than that of the β -modification, hence by using the above-mentioned formula and giving the density a value of 2.343 we obtain $m = 4$, that is, the number of molecules associated with the unit cell is four. The assumption of any other number of molecules associated with the unit cell of α -carnegieite leads to an improbable value of its density. Thus, if we should assume that only three molecules are associated with the unit cell the density would have the value of 1.757, and if we assume that the unit contains five carnegieite molecules, the density would be 2.928. We arrive thus definitely at the conclusion that four molecules are associated with the unit cell of α -carnegieite.

Determination of the space group and atomic arrangement.

The above experimental evidence shows that the unit cube of α -carnegieite must contain 4 sodium, 4 aluminum, 4 silicon, and 16 oxygen atoms. Since the only crystallographic data available are the X-ray reflections listed in table I, the glancing angle of the corresponding faces and the intensity of the reflections constitute the entire experimental material on which the analysis of the crystal has to be based. It would be necessary, therefore, to consider all the 36 space groups of the cubic system; however, the fact that only faces with all indices odd reflect in odd orders indicates that the structure must be either face-centered, or a close approach to it.

Among space groups¹⁾ with face-centered lattices $Fd3c$, $Fm3c$, and $F43c$ are obviously impossible because reflections from hhl with both h and l odd occur in the spectrogram. Of the remaining 8 space groups 6 are improbable because they do not contain a sufficient number of 4-fold equipoints²⁾. Thus only two space groups remain, and each of these space groups leads to the same possible arrangement of atoms. Accordingly α -carnegieite has apparently either the symmetry of the space group $F23$ or $F43m$. The possible positions of the atoms are:

$$\begin{array}{ll}
 Na, Al, Si \text{ in (4b):} & 000, \quad \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \quad \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \quad 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \\
 \text{or (4c):} & \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2}00, \quad 00\frac{1}{2}, \quad 0\frac{1}{2}0, \\
 \text{or (4d):} & \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \quad \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \quad \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \quad \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \\
 \text{or (4e):} & \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \quad \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \quad \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \quad \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}.
 \end{array}$$

1) Symbols of space groups proposed by international commission. See Z. Krist. **76**, 542. 1931.

2) The term, equipoints, has been introduced for equivalent positions. Cf. Barth and Posnjak, J. Wash. Acad. Sci. **21**, 255. 1931.

O in (16a):

$$\begin{array}{l}
 u \ u \ u; \quad u+\frac{1}{2}, \ u+\frac{1}{2}, \ u; \quad u+\frac{1}{2}, \ u, \ u+\frac{1}{2}; \quad u, \ u+\frac{1}{2}, \ u+\frac{1}{2}; \\
 u \ \bar{u} \ \bar{u}; \quad u+\frac{1}{2}, \ \frac{1}{2}-u, \ \bar{u}; \quad u+\frac{1}{2}, \ \bar{u}, \ \frac{1}{2}-u; \quad u, \ \frac{1}{2}-u, \ \frac{1}{2}-u; \\
 \bar{u} \ u \ \bar{u}; \quad \frac{1}{2}-u, \ u+\frac{1}{2}, \ \bar{u}; \quad \frac{1}{2}-u, \ u, \ \frac{1}{2}-u; \quad \bar{u}, \ u+\frac{1}{2}, \ \frac{1}{2}-u; \\
 \bar{u} \ \bar{u} \ u; \quad \frac{1}{2}-u, \ \frac{1}{2}-u, \ u; \quad \frac{1}{2}-u, \ \bar{u}, \ u+\frac{1}{2}; \quad \bar{u}, \ \frac{1}{2}-u, \ u+\frac{1}{2}.
 \end{array}$$

Since *Na*, *Al*, and *Si* ions each have about the same scattering power for X-rays, it would be difficult from the intensity data alone to find the 3 correct sets of positions.

However, in recent years, starting with the work of W. L. Bragg, it has become a well-established fact that silicon, and frequently aluminum in silicates, are surrounded by four oxygens arranged in the corners of a tetrahedron. Such an arrangement is brought out either by locating the 4 *Al* in (4b) and the 4 *Si* in (4d), or by the opposite arrangement: *Al* in (4d) and *Si* in (4b). The position of the 4 *Na* can be either (4c) or (4d).

The value of the parameter, *u*, of the sixteen oxygen atoms can not be accurately stated. The reason for this lies in the fact that all the four different kinds of atoms in the *α*-carnegieite structure contribute simultaneously to all the possible reflections; consequently none of the lines is particularly sensitive to different values of *u*. If *u* is $\frac{1}{8} = 0.125$, the oxygen atoms would be placed midway between aluminum and silicon. The correct value can hardly be very different, since otherwise the distance either to a silicon or an aluminum atom would be too small.

Calculations of the intensities of all possible lines resulting from all these possible atomic arrangements were made. The best fit was found with *Al* in (4b), *Si* in (4d), and *Na* in (4e), and the most probable value for *u* was 0.13. This places the oxygen ions a little further away from the aluminum and closer to the silicon ions, which is reasonable since silicon has a somewhat smaller radius than aluminum. The distances *Si*—*O* and *Al*—*O* are in this arrangement 1.53 Å, and 1.65 Å respectively, which, however, are a little less than one would expect from analogy with interatomic distances in other silicates. The results of the intensity calculations are given in table II, column 2, together with the observed (estimated) intensities. From this table it is seen that the agreement between calculation and observation is not entirely satisfactory. Especially the reflections from 100(4), 115(1) and 111(3) are much stronger than demanded by the theory. This, and taking into consideration the somewhat too small interatomic distances, indicates that the structure is not accurate. We shall therefore try to modify this structure, which

may be called the approximate arrangement, in such a way as to obtain a closer agreement between observed and calculated intensities. Such a modification means, however, that the underlying space lattice no longer is face-centered, but is converted into a simple lattice. In this connection it should again be emphasized that for the distinction between space groups it is only safe to use the presence, and not the absence, of reflections. In the case of carnegieite it is true that the powder spectrum data are in entire agreement with a structure based on a face-centered Bravais lattice, but calculations show that a structure based on a simple Bravais lattice can also give diffraction effects similar to those which are observed in carnegieite.

Among the cubic space groups based on a simple lattice only $P4_13$ and $P2_13$ can give rise to an atomic arrangement which for certain values of the different parameters becomes identical with the above-mentioned approximate arrangement for carnegieite. Further calculations showed, however, that no arrangement in $P4_13$ is capable of improving the intensities over those of the approximate arrangement, and thus an arrangement in $P2_13$ seems to be the only remaining possibility. The space group $P2_13$ has only two sets of equipoints: 12 general positions with parameters x, y, z , and (4f) with parameter u . An atomic arrangement identical with the approximate arrangement of carnegieite is obtained by locating 12 oxygens in the general positions with parameters: $x = 225^\circ, y = 225^\circ, z = 45^\circ$, 4 oxygens in (4f) with parameter $v = 45^\circ$; and all the cations (4 Al , 4 Si , 4 Na) in (4f) with the parameter values: $0^\circ, 90^\circ$, and 270° respectively.

A complete survey of all these possibilities was made by locating in turn each of the three cations, Si , Al , and Na , close to the positions determined by the four aforementioned values of u , and by considering all the possible arrangements of the other two cations in combination with all the possible values of the parameters x, y, z , and v of the oxygen ions.

Thus it was finally found that the best agreement is obtained by using the following values:

$$\begin{aligned} Al \text{ in (4f)} \quad u_1 &= 93^\circ \\ Si \text{ in (4f)} \quad u_2 &= 0^\circ \\ Na \text{ in (4f)} \quad u_3 &= 268^\circ \\ O_I \text{ in (4f)} \quad v &= 45^\circ \\ O_{II} \text{ in 12 general positions:} \\ x &= 237^\circ, \quad y = 232^\circ, \quad z = 20^\circ. \end{aligned}$$

Using the above parameter values a calculation of the intensities of all possible lines resulting from the *a*-carnegieite structure was made. The intensities were taken to be proportional to

$$I = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} j F^2,$$

taking the *F*-values from Bragg and West's curves.

The results of the calculation of the strongest lines are given in the last column of table II. In addition to these listed lines a large number of very weak lines appear (because the underlying lattice of this structure is not face-centered); however, the calculated intensities of these "extra" lines are all less than 0.5, and consequently they can not be observed in the spectrogram.

Table II.
Calculated and observed intensities of the strongest reflections from *a*-carnegieite.

Indices	Intensities		
	Calc. <i>F</i> $\bar{4}3m$	Obs.	Calc. <i>P</i> 2_13
111(1)	9.0	10 +	10.3
100(2)	1.5	0	0.6
110(2)	9.5	9	10.0
113(1)	0.6	0.5	0.8
111(2)	3.3	3	2.0
100(4)	0.2	1	1.0
133(1)	3.4	4	3.0
120(2)	0.5	0.5 —	0.7
112(2)	6.0	6	7.9
111(3) }	0.3	2	1.0
115(1) }			
110(4)	4.9	3	2.5
135(1)	2.3	2	1.8
122(2) }	0.3	0	0.3
100(6) }			
130(2)	2.7	2	2.2

These calculations seem to confirm the correctness of the proposed structure. Of course it should be realized that similar diffraction effects can be obtained from other arrangements; for example, by interchanging the positions of *Si* and *Al*. However, accepting the *F*-values to be correct within one or two in the first decimal place, which is probably the case, the proposed structure shows the closest agreement with the observations and therefore should be considered as the correct structure for

α -carnegieite. The probable error in the parameter values can be estimated to lie within $\pm 5^\circ$ for the oxygens and $\pm 3^\circ$ for the cations.

In the α -carnegieite structure both *Si* and *Al* have the coordination number 4; they form a silicon-aluminum-oxygen chain which directly corresponds to the silicon-oxygen chain in cristobalite. The sodium atoms fill some of the empty interstices in the lattice; they have coordination number 12, and an unusually large apparent sphere of action. It may be pointed out that this is the first time that sodium in silicates has been observed with a higher coordination number than 8.

Summary.

X-ray powder diffraction was obtained from α -carnegieite at 750° C and 770° C. The length of the edge of the unit cube, comprising four molecules of $NaAlSiO_4$, was found to be 7.37 Å; calculated density 2.343, at 750° C. The space group is $P2_13$ (T^4), and the atomic positions are as follows: *Na*, *Al*, and *Si* in (4f) with parameter values 268° , 93° , and 0° respectively; four of the sixteen oxygen ions in (4f) with a parameter value of 45° , and the rest of the oxygen ions in the twelve general positions of $P2_13$ with parameter values: $x = 237^\circ$, $y = 232^\circ$, $z = 20^\circ$.

Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington.
September, 1931.

Received October 3rd, 1931.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Präzisionsbestimmung der Gitterkonstante von As_2O_3 .

(Wissenschaftliche Mitteilung aus der Versuchsanstalt für röntgentechnische Materialuntersuchungen.)

Von F. Lihl, Wien.

(Mit 3 Textfiguren.)

Die Auswertung von 3 Debye-Scherrer-Diagrammen von As_2O_3 ergibt unter Zugrundelegung der Eichungsmethode von F. Regler für die Kantenlänge des Elementarwürfels den Wert $11,0457 \pm 0,0002 \text{ \AA}$.

Aus der einschlägigen Literatur¹⁾ ist über die Struktur von As_2O_3 bekannt, daß es ein kubisch flächenzentriertes Gitter vom Senarmonttypus mit 8 Molekülen As_4O_6 in der Elementarzelle besitzt. Die Atomlagen sind:

$$8 \text{ As: } \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \end{array} \pm \begin{array}{c} \left\{ \begin{array}{c} u \ u \ u \\ u \ \bar{u} \ \bar{u} \\ \bar{u} \ u \ \bar{u} \end{array} \right\} \end{array} \right) \quad 12 \text{ O: } \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \end{array} \pm \begin{array}{c} \left\{ \begin{array}{c} v \ 0 \ 0 \\ 0 \ v \ 0 \\ 0 \ 0 \ v \end{array} \right\} \end{array} \right)$$

wobei $u = -0,405$, $v = 0,21$.

Für die Gitterkonstante wird $a = 11,06 \text{ \AA}$ angegeben.

Da einerseits die mit der Eichungsmethode von F. Regler²⁾ erreichbare Meßgenauigkeit bei einer kubisch kristallisierenden Substanz mit großer Gitterkonstante ermittelt werden sollte, andererseits aber auch die Diskrepanz zwischen der mit obigem Wert errechneten Dichte $\rho_x = 3,862$ und den einschlägigen Literaturangaben von $\rho = 3,874$ einer Aufklärung bedürftig erschien, wurde eine Präzisionsmessung der Würfelkantenlänge ausgeführt.

Zur Untersuchung gelangte E. Mercks Acidum arsenicosum pulv. pro analysi. Das Pulver wurde mittels Zaponlack auf Kupferdraht aufgeklebt, das Stäbchen in die Debye-Kamera eingespannt, mit einem auf die Kamera aufgesetzten Fraunhoferschen Mikrometer zentriert und auf die Kreisförmigkeit seines Querschnittes geprüft. Zur Aufnahme wurden nur solche Stäbchen zugelassen, deren Durchmesser bei Drehung um 360° eine maximale Abweichung von einem Mittelwert von $0,001 \text{ cm}$ zeigte. Diese Bedingung erfüllten drei Stäbchen von den Dicken:

$$2 \ r_1 = 0,084 \text{ cm,}$$

$$2 \ r_2 = 0,120 \text{ cm,}$$

$$2 \ r_3 = 0,193 \text{ cm.}$$

An diesen 3 Stäbchen wurde in der von F. Regler²⁾ konstruierten Universal-kamera die charakteristische K -Strahlung des Eisens zur Interferenz gebracht. Fig. 1 zeigt eines der 3 aufgenommenen Debye-Scherrer-Diagramme. Die weiteren Aufnahmedaten waren:

1) P. P. Ewald, Handbuch der Physik Bd. 24. — U. Dehlinger, Z. Krist. **66**. 1928.

2) F. Regler, Physikal. Z. **17**. 1931.

Radius der Debye-Kamera:	$2,852 \pm 0,002$ cm,
Blendendurchmesser:	0,15 cm,
Blendenlänge:	6 cm,
Fokus-Präparatdistanz:	16,2 cm,
Filmdicke:	0,0223 cm,
Belichtung:	600 Milliampere- minuten.

Alle Negative wurden in $HgCl_2$ verstärkt.

Die Messung der Distanz der Außenkanten symmetrischer Interferenzlinien erfolgte im Fraunhofer-schen Mikrometer, und es wurden nur gut zu vermessende Linien zur Gitterkonstantenbestimmung herangezogen. Die Diagramme wurden mehrmals durchgemessen, und es wurde in den Tabellen in der Spalte » b_{gem} « der Mittelwert aus allen Messungen eingetragen.

Die Korrektur wurde vorgenommen nach A. Hadding und F. Regler, und soll letztere besseren Verständnisses halber kurz skizziert werden. In der oben zitierten Arbeit wird gezeigt, daß die Haddingkorrektur für Präzisionsgitterkonstantenbestimmungen nicht genügt, da die nach Anbringung dieser Korrektur berechneten Werte für die Gitterkonstante gesetzmäßigen Schwankungen unterliegen. Diese äußern sich in einer steigenden Tendenz dieser Größe mit zunehmendem Glanzwinkel einerseits, sowie in einer ständigen Abnahme des Mittelwertes mit zunehmender Präparatdicke andererseits, und haben ihren Grund in der nicht streng parallelen primären Röntgenstrahlung. Um diesen Einfluß ausschalten zu können, wurden 4 Debye-Scherrer-Diagramme von pulverisiertem natürlichen Steinsalz verschiedener Stäbchendicke ausgewertet und aus den Abständen der Interferenzlinien der Winkel ϑ_1 berechnet. Ferner wurde mittels der bekannten Gitterkonstante gemäß der für das kubische Kristallsystem gültigen Formel:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \vartheta} \sqrt{\Sigma h^2}$$

der Winkel ϑ berechnet. Es gibt dann die Differenz $\vartheta_1 - \vartheta = \Delta\vartheta$ den Winkelwert an, den man von dem experimentell bestimmten Winkel ϑ_1 subtrahieren muß, um den richtigen Wert für den Glanzwinkel ϑ und somit für die Gitterkonstante zu erhalten. Aus den Kurven, die die Änderung des $\Delta\vartheta$ mit ϑ_1 für die verschiedenen Stäbchendicken angeben, läßt sich durch Interpolation eine Kurvenschar finden, die die Abhängigkeit des $\Delta\vartheta$ von 2τ für bestimmte Winkel ϑ_1 zeigt und in Fig. 2 graphisch dargestellt ist. Daraus ist es nun möglich für jede Stäbchendicke die Änderung des $\Delta\vartheta$ mit ϑ_1 abzulesen und



Fig. 1.

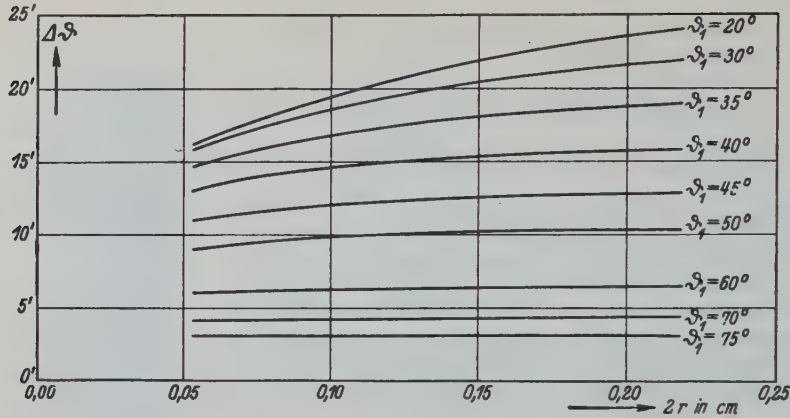


Fig. 2.

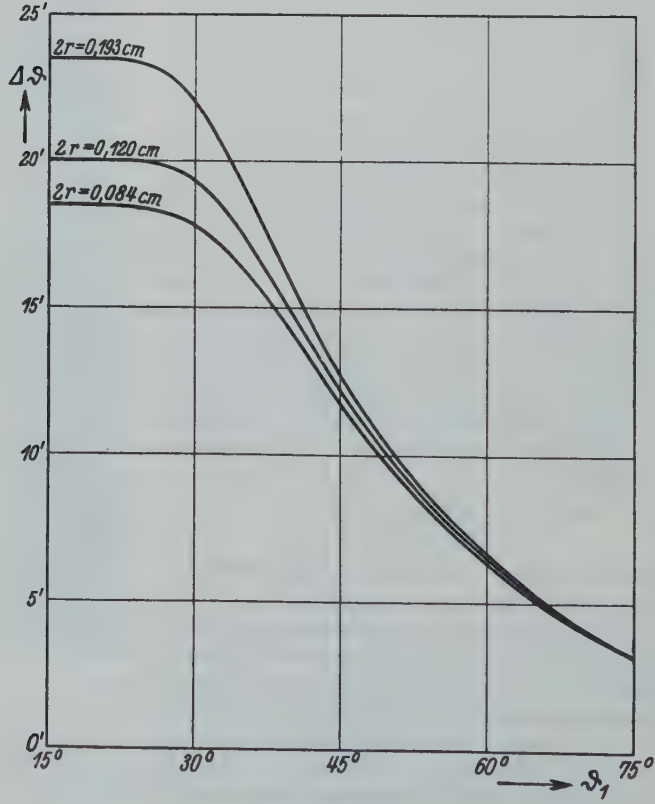


Fig. 3.

in Rechnung zu stellen. Aus Fig. 3 ist diese Abhängigkeit für die 3 untersuchten Stäbchen As_2O_3 zu ersehen. Aus diesen Kurven wurden für die entsprechenden Winkel ϑ_1 die Werte von $\Delta\vartheta$ abgelesen und sind in den nun folgenden Tabellen in der mit $\Delta\vartheta$ bezeichneten Spalte eingetragen.

Da zwischen den einzelnen Messungen der Bogenabstände Abweichungen von 0,002 cm vorkamen, was unter Berücksichtigung des Durchmessers der Debyekamera einem Winkelwert von 0,6 Bogenminuten entspricht, erfolgte die Berechnung der Winkel ϑ_1 und desgleichen die Ablesung der $\Delta\vartheta$ nur auf halbe Bogenminuten genau.

Tabelle I.
 $2r_1 = 0,084$ cm.

$(h_1 h_2 h_3)$	J_{gesch}	b_{gem}	$b_{\text{gem}} - 2r_1$	ϑ_1	$\Delta\vartheta$	ϑ	$\frac{\lambda}{2} \sqrt{\Sigma h^2}$	a
(222) β	s	3,335	3,251	16°16'	18,5'	15°57,5'	3,0362	11,044
(222) α	st	3,677	3,593	17°58,5'	18,5'	17°40'	3,3515	11,044
(004) α	st	4,246	4,162	20°49'	18,5'	20°30,5'	3,8700	11,046
(133) α	st	4,633	4,549	22°45,5'	18,5'	22°27'	4,2173	11,044
(224) α	s	5,223	5,139	25°42,5'	18,5'	25°24'	4,7398	11,050
(115) $\left. \begin{array}{l} \alpha \\ (333) \end{array} \right\}$	s	5,557	5,473	27°23'	18'	27°5'	5,0273	11,045
(044) α	st	6,078	5,994	29°59'	17,5'	29°41,5'	5,4730	11,049
(226) β	ss	6,480	6,396	32°2,5'	17'	31°45,5'	5,8139	11,046
(226) α	st	7,238	7,154	35°47,5'	16'	35°31,5'	6,4176	11,045
(117) $\left. \begin{array}{l} \alpha \\ (155) \end{array} \right\}$	st	7,874	7,790	38°58,5'	14,5'	38°44'	6,9091	11,043
(137) $\left. \begin{array}{l} \alpha \\ (355) \end{array} \right\}$	st	8,582	8,498	42°30,5'	13'	42°17,5'	7,4315	11,044
(337) α	st	9,280	9,196	46°0'	11,5'	45°48,5'	7,9194	11,045
(066) $\left. \begin{array}{l} \alpha \\ (228) \end{array} \right\}$	s	9,724	9,640	48°13,5'	10,5'	48°3'	8,2096	11,039
(157) $\left. \begin{array}{l} \alpha \\ (555) \end{array} \right\}$	s	9,990	9,906	49°33'	10'	49°23'	8,3790	11,038
(248) α	m	10,776	10,692	53°29,5'	8'	53°21,5'	8,8671	11,051
(466) α	s	11,156	11,072	55°23'	7,5'	55°15,5'	9,0750	11,044
(139) α	m	11,427	11,343	56°44,5'	7'	56°37,5'	9,2294	11,045
(377) $\left. \begin{array}{l} \alpha \\ (159) \end{array} \right\}$	st	13,086	13,002	65°2,5'	5'	64°57,5'	10,0079	11,046
(0 4 10) $\left. \begin{array}{l} \alpha \\ (468) \end{array} \right\}$	s	14,199	14,115	70°36,5'	3,5'	70°33'	10,4202	11,051
(1 1 11) α	m	15,318	15,234	76°12,5'	3'	76°9,5'	10,7302	11,053

$$a_{\text{mittel}} = 11,0456$$

An obigen Tabellen ist vor allem die vollständig ungesetzmäßige nur durch Meßfehler bedingte Schwankung des Wertes für die Gitterkonstante gegenüber dem oben erwähnten und auch in der einschlägigen Literatur öfter beobachteten gesetzmäßigen Steigen dieser Größe mit zunehmendem Glanz-

Tabelle II.
 $2r_2 = 0,120 \text{ cm.}$

$(h_1 \ h_2 \ h_3)$	J_{gesch}	b_{gem}	$b_{\text{gem}} - 2r_2$	θ_1	$\Delta\theta$	θ	$\frac{\lambda}{2} \sqrt{\Sigma h^2}$	α
(222) β	s	3,376	3,256	16°17,5'	20,5'	15°57'	3,0362	11,049
(222) α	st	3,723	3,603	18°1'	20,5'	17°40,5'	3,3515	11,038
(004) α	st	4,292	4,172	20°52'	20,5'	20°31,5'	3,8700	11,038
(133) α	st	4,673	4,553	22°46,5'	20,5'	22°26'	4,2173	11,051
(115) $\left. \vphantom{\begin{matrix} (115) \\ (333) \end{matrix}} \right\} \alpha$	s	5,599	5,479	27°24,5'	20,5'	27°4'	5,0273	11,048
(333) $\left. \vphantom{\begin{matrix} (115) \\ (333) \end{matrix}} \right\} \alpha$	s	5,599	5,479	27°24,5'	20,5'	27°4'	5,0273	11,048
(044) α	st	6,119	5,999	30°0,5'	19,5'	29°41'	5,4730	11,052
(226) β	ss	6,529	6,409	32°3,5'	18'	31°45,5'	5,8139	11,046
(226) α	st	7,279	7,159	35°48,5'	17'	35°31,5'	6,4176	11,045
(444) α	m	7,646	7,526	37°39'	16'	37°23'	6,7030	11,040
(117) $\left. \vphantom{\begin{matrix} (117) \\ (155) \end{matrix}} \right\} \alpha$	st	7,920	7,800	39°0,5'	15,5'	38°45'	6,9091	11,038
(155) $\left. \vphantom{\begin{matrix} (117) \\ (155) \end{matrix}} \right\} \alpha$	st	7,920	7,800	39°0,5'	15,5'	38°45'	6,9091	11,038
(137) $\left. \vphantom{\begin{matrix} (137) \\ (355) \end{matrix}} \right\} \alpha$	st	8,623	8,503	42°32'	14'	42°18'	7,4315	11,042
(355) $\left. \vphantom{\begin{matrix} (137) \\ (355) \end{matrix}} \right\} \alpha$	st	8,623	8,503	42°32'	14'	42°18'	7,4315	11,042
(337) α	st	9,315	9,195	46°0'	12'	45°48'	7,9194	11,051
(066) $\left. \vphantom{\begin{matrix} (066) \\ (228) \end{matrix}} \right\} \alpha$	s	9,759	9,639	48°12,5'	10,5'	48°2'	8,2096	11,041
(228) $\left. \vphantom{\begin{matrix} (066) \\ (228) \end{matrix}} \right\} \alpha$	s	9,759	9,639	48°12,5'	10,5'	48°2'	8,2096	11,041
(248) α	m	10,816	10,696	53°30,5'	8,5'	53°22'	8,8671	11,049
(466) α	s	11,194	11,074	55°24'	7,5'	55°16,5'	9,0750	11,042
(139) α	m	11,469	11,349	56°46'	7'	56°39'	9,2294	11,049
(177) $\left. \vphantom{\begin{matrix} (177) \\ (339) \end{matrix}} \right\} \alpha$	s	12,248	12,128	60°40,5'	6'	60°34,5'	9,6265	11,052
(339) $\left. \vphantom{\begin{matrix} (177) \\ (339) \end{matrix}} \right\} \alpha$	s	12,248	12,128	60°40,5'	6'	60°34,5'	9,6265	11,052
(557) $\left. \vphantom{\begin{matrix} (557) \\ (377) \end{matrix}} \right\} \alpha$	st	13,121	13,001	65°3'	5'	64°58'	10,0079	11,045
(377) $\left. \vphantom{\begin{matrix} (557) \\ (377) \end{matrix}} \right\} \alpha$	st	13,121	13,001	65°3'	5'	64°58'	10,0079	11,045
(159) $\left. \vphantom{\begin{matrix} (159) \\ (0410) \end{matrix}} \right\} \alpha$	s	14,243	14,123	70°39'	4'	70°35'	10,4202	11,049
(0410) $\left. \vphantom{\begin{matrix} (159) \\ (0410) \end{matrix}} \right\} \alpha$	s	14,243	14,123	70°39'	4'	70°35'	10,4202	11,049
(468) $\left. \vphantom{\begin{matrix} (468) \\ (2410) \end{matrix}} \right\} \alpha$	ss	14,844	14,724	73°40'	3,5'	73°36,5'	10,5983	11,047
(2410) $\left. \vphantom{\begin{matrix} (468) \\ (2410) \end{matrix}} \right\} \alpha$	ss	14,844	14,724	73°40'	3,5'	73°36,5'	10,5983	11,047
(1114) α	m	15,356	15,236	76°11,5'	3'	76°8,5'	10,7302	11,051

$$\alpha_{\text{mittel}} = 11,0459$$

winkel zu bemerken. Die Teilmittelwerte der einzelnen Tabellen weichen von dem Gesamtmittelwert über alle Messungen von 11,0457 um weniger als $0,020/_{00}$ ab, geben somit eine sehr gute Übereinstimmung. Auch die röntgenographisch ermittelte Dichte $\rho_x = 3,877$ stimmt sowohl mit den diesbezüglichen Literaturangaben von $\rho = 3,874$, wie mit dem von der Fa. E. Merck in freundlicher Weise mitgeteilten Wert $\rho = 3,88$ vollständig überein.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die hier verwendete Eichungsmethode nach F. Regler sehr gut für Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der Debye-Scherrer-Methode geeignet ist. Man kann mit relativ großen Blendendurchmessern, großen Präparatdicken und geringen Fokuspräparatdistanzen arbeiten und erreicht trotzdem eine nicht leicht zu überbietende Genauigkeit.

Tabelle III.
 $2r_s = 0,193 \text{ cm.}$

$(h_1 h_2 h_3)$	J gesch	b_{gem}	b_{gem} $- 2r_s$	θ_1	$\Delta\theta$	θ	$\frac{\lambda}{2} \sqrt{\Sigma h^2}$	a
(222) β	s	3,460	3,267	16°20,5'	23,5'	15°57'	3,0362	11,049
(222) α	st	3,804	3,611	18°4'	23,5'	17°40,5'	3,3515	11,038
(004) α	st	4,360	4,167	20°50,5'	23,5'	20°27'	3,8700	11,051
(133) α	st	4,756	4,563	22°49,5'	23,5'	22°26'	4,2173	11,051
(115) α	s	5,685	5,492	27°28,5'	23'	27°5,5'	5,0273	11,040
(333) α	st	6,208	6,015	30°5,5'	22'	29°43,5'	5,4730	11,038
(226) α	st	7,361	7,168	35°52'	19'	35°33'	6,4176	11,038
(444) α	m	7,721	7,528	37°39,5'	17,5'	37°22'	6,7030	11,046
(117) α	st	7,992	7,799	39°1'	17'	38°44'	6,9091	11,043
(155) α	st	8,700	8,507	42°33,5'	14,5'	42°19'	7,4315	11,039
(137) α	st	9,390	9,197	46°0,5'	12,5'	45°48'	7,9194	11,051
(355) α	s	9,832	9,639	48°13'	11'	48°2'	8,2096	11,041
(066) α	m	10,881	10,688	53°28'	8,5'	53°19,5'	8,8671	11,050
(248) α	s	11,264	11,071	55°23'	8'	55°15'	9,0750	11,045
(466) α	m	11,541	11,348	56°46'	7,5'	56°38,5'	9,2294	11,050
(177) α	s	12,327	12,134	60°42'	6'	60°36'	9,6265	11,049
(339) α	st	13,195	13,002	65°3'	5'	64°58'	10,0079	11,045
(557) α	s	14,310	14,117	70°37'	4'	70°33'	10,4202	11,051
(377) α	ss	15,036	14,843	73°43,5'	3,5'	73°40'	10,5983	11,047
(159) α	m	15,423	15,230	76°11,5'	3'	76°8,5'	10,7302	11,052

$$a_{\text{mittel}} = 11,0457$$

Die Kantenlänge des Elementarwürfels von As_2O_3 beträgt

$$a = 11,0457 \pm 0,0002 \text{ \AA}.$$

Der röntgenographische Wert für die Dichte ist

$$\rho_x = 3,877.$$

Die Untersuchungen wurden in der staatlich autorisierten Versuchsanstalt für röntgentechnische Materialuntersuchungen in Wien ausgeführt. Herrn Dr. F. Regler sei für die Förderung der Arbeit herzlichst gedankt.

Eingegangen am 30. September 1931.

Zur Formel des Vesuvian.

Von F. Machatschki, Tübingen.

Inhalt: Die Abweichungen der Vesuviananalysen von der von Warren und Modell vorgeschlagenen Vesuvianstruktur werden besprochen und zu erklären versucht. Vom Standpunkt des Mineralchemikers aus muß die vom Verf. ursprünglich vorgeschlagene Vesuvianformel als Normaltypus betrachtet werden.

Zwischen der aus den chemischen Analysen des Vesuvians abzuleitenden Vesuvianformel (1) und den Forderungen der von B. E. Warren und D. I. Modell vorgeschlagenen und durch Intensitätsmessungen stark gestützten Vesuvianstruktur (2) besteht eine an sich geringfügige, aber ihrer Stetigkeit wegen doch immerhin bemerkenswerte Abweichung.

Wie Verfasser gezeigt hat, stimmen fast alle neueren Vesuviananalysen¹⁾ recht gut mit der allgemeinen Summenformel:

$$X_{19} Y_{13} z_{18} (O, OH, F)_{76} \quad (I)$$

überein²⁾. Wie in allen analogen Arbeiten des Verfassers sind unter X die großen Kationen Ca (Na, K, Mn), unter Y die Kationen mittlerer Raumbeanspruchung ($Al, Fe, Fe, Mg, Ti, Zn, Mn$ z. T.) und unter z das kleine Siliciumion verstanden, das wie bei vielen anderen Silikaten wohl auch beim Vesuvian hin und wieder, aber nur in geringem Ausmaße durch Al ersetzt werden kann. Auch das in manchen Vesuvianen gefundene Bor ist wohl mit Silicium zu vereinigen.

Die der Idealstruktur von W. und M. entsprechende Vesuvianformel hat den Vorteil, nur halb so groß zu sein. Sie lautet

$$Ca_{10} Al_4 (Mg, Fe, Ti, Zn)_2 Si_9 O_{34} (OH, F)_4. \quad (II)$$

In Ca sind natürlich auch die geringen Mengen von Na, K und Mn inbegriffen.

In der Tat versuchte Verfasser auch ursprünglich mit dieser ihres geringeren Umfanges wegen wahrscheinlicheren Formel zu arbeiten, mußte aber schließlich davon abgehen, weil ihr nur ein sehr geringer Prozentsatz der Analysen genügt. Die Dimensionen der Elementarzelle gestatteten keine Entscheidung, da beide Formeln bei einfacher, bzw. verdoppelter Kationen- und Anionenzahl eine ganze Anzahl von Molekülen pro Elementarzelle ergeben.

In der Tabelle sind die Atomzahlen der neueren Vesuviananalysen unter Einbeziehung einiger Analysen, die in meiner Mitteilung über die Formel des Vesuvian wohl genannt, aber in der tabellarischen Zusammenstellung nicht berücksichtigt waren, angeführt. Da anzunehmen ist, daß in den Ve-

1) Das gilt auch für die jüngst von F. Rodolico (3) veröffentlichte Analyse des Vesuvian vom Mte. Spinoso.

2) In der Zusammenfassung meiner Mitteilung (1) steht versehentlich $[O, OH, F]_{12}$ statt $[O, OH, F]_{76}$; leider ist dieser offenkundige Schreibfehler in einige Referatorgane übernommen.

Atomzahlen, berechnet für 32 Vesuviananalysen.³⁾

Nr.	Fundort	Analytiker	Y	z	X	Y + z	Y + z, berechnet aus X	
							nach Formel I	nach Formel II
1	Almunge	Mauzelius	469	600	636	1069	1038	954
2	Harstigen	"	411	587	702	998	1145	1053
3	Vaticcha	"	453	610	653	1063	1065	980
4	Adamello	Bendig (4)	445	614	660	1059	1077	990
5 (12)	Monzoni	} Ludwig- Renard Vogel	451	622	647	1073	1056	971
6 (13)	Ala		452	620	653	1072	1065	980
7 (37)	Cziklova		473	614	668	1087	1090	1002
8 (38)	Ala	"	476	616	647	1092	1056	971
9 (39)	Canzocölili	"	452	602	691	1054	1127	1037
10 (40)	Zermatt	"	437	622	651	1059	1062	977
11 (61)	Egg	"	465	608	666	1073	1087	999
12 (62)	Haslau	"	463	613	669	1076	1091	1004
13 (63)	Haslau	"	468	612	676	1080	1103	1014
14 (64)	Sandford	"	445	622	671	1067	1095	1007
15 (65)	Ecker	"	453	614	668	1067	1090	1002
16 (66)	Arendal	"	468	611	655	1079	1069	983
17 (45)	Matterhorn	Weingarten	444	615	663	1059	1082	995
18 (46)	Matterhorn	"	446	603	660	1049	1077	990
19 (47)	Vesuv	} Weingarten- Jannasch (5)	432	603	678	1035	1106	1017
20	Vesuv		448	616	666	1064	1087	999
21 (51)	Aranzazu	Dittrich	468	598	662	1066	1080	993
22 (72)	Silver Peak ¹⁾	Steiger	441	611	636	1052	1038	954
23 (73)	Selma ¹⁾	"	431	606	646	1037	1054	969
24 (74)	Franklin Furn.	"	437	604	641	1041	1046	962
25 (30)	Cziklova	Weibull	437	630	647	1067	1056	971
26 (58)	Tennberg	"	455	627	667	1082	1088	1001
27	Tennberg	Sahlbom ²⁾	530	609	616	1139	1005	924
28	Tennberg	v. Eckermann ²⁾	491	610	645	1101	1052	968
29	Tennberg	Almström ²⁾	457	611	670	1068	1093	1005
30	Mansjö Mount.	v. Eckermann ²⁾	479	607	642	1086	1048	963
31	Mansjö Mount.	Sahlbom ²⁾	475	617	642	1092	1048	963
32	Monte Spinosa	Rodolico (3)	499	602	652	1101	1064	978

1) Nach Abrechnung der Kohlensäure als Carbonat.

2) Alle bei H. v. Eckermann (6); Vesuviane aus verschiedenen Zonen des Kontaktes.

3) Zusatz bei der Korrektur: Bei der Zusammenstellung der Tabelle wurde der sogenannte „Genevit“ übersehen. Dieser ist ein in jeder Beziehung normaler Vesuvian von der Lokalität Sidi Bou Otmane in Marokko, der von L. Duparc und M. Gysin analysiert und als neues Mineral beschrieben wurde (Bl. Soc. Franc. Min. 50, 41. 1927). Die Frage, ob es notwendig ist, daß seit altersher reichhaltige Mineralnamenregister immer wieder unnötig und unzumutbar zu bereichern, möge so nebenbei gestreift werden. Dieser „Genevit“ entspricht eben-

suvianen *Si* häufig in geringem Ausmaße durch *Al* ersetzt wird, wurden die Summen der Atome *Y* und *z* auch vereinigt angegeben. Das genügt für unsere Zwecke und erleichtert den Vergleich.

Soweit die Analysen nach den Angaben in Doelters Handbuch (II 2) berechnet wurden, habe ich die entsprechende Analysennummer in diesem Handbuch in () beigefügt.

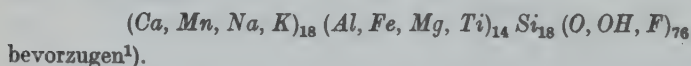
Es sei betont, daß ich die für meine Formel ungünstigste Zusammenstellung der Atome vorgenommen habe, indem ich in allen Fällen das *Mn*, das bekanntlich wegen seiner intermediären Raumbeanspruchung in Silikaten sowohl *Ca* als auch *Mg* zu ersetzen vermag, mit *Ca* (*Na*, *K*) zu *X* vereinigt habe.

Trotzdem spricht die weitaus größte Anzahl der aufgenommenen Analysen zugunsten meiner Formulierung, welche aber mit der streng ausgelegten Idealstruktur in gewissem Widerspruche steht.

Günstig für die von der Idealstruktur geforderte Formel stehen nur folgende Fälle: Nr. 2, 9, 19, also nur 10% der vorgeführten Beispiele.

Die Fälle 9 und 19 habe ich schon in meiner eingangs genannten Mitteilung hervorgehoben, ohne für die Abweichung von der vorgeschlagenen Formel eine bestimmte Erklärung geben zu können. Fall 2 kann wegen des sehr hohen Mangengehaltes für die Diskussion nicht verwertet werden. Schlägt man nämlich, was durchaus im Bereiche der Möglichkeit liegt, den größeren Teil von *Mn* zu *Mg*, so genügt, wie ich in (1, 286) gezeigt habe, auch diese Analyse bequem meiner Formel.

In den Fällen 27, 28, 30 bis 32, besonders im Falle 27 wird sogar meine Formel infolge noch geringerer Menge von *Ca* + *Na* + *K* + *Mn* ungünstig nach der anderen Richtung hin. Man würde auf Grund der Analyse 27 allein wohl die Formel



falls recht gut der von mir vorgeschlagenen Formel, wesentlich schlechter der von W. und M. aufgestellten, sofern man nicht auch $\overset{II}{Fe}$ mit *Ca* vereinigt:

$$\begin{array}{l} Si : 618 = 18 \times 34.3 \\ \overset{III}{Al} + \overset{II}{Fe} + \overset{II}{Mg} + \overset{II}{Fe} : 445 = 13 \times 34.2 \\ Ca + Na + K : 630 = 19 \times 33.2 \end{array}$$

1) Ich trenne absichtlich zwischen $(Al + \overset{III}{Fe})$ und $(Mg + \overset{II}{Fe})$, ebenso zwischen *O* und $(OH + F)$ nicht, weil in Wirklichkeit das Verhältnis zwischen zwei- und dreiwertigen Metallen nicht so streng eingehalten ist wie es die Idealformel nach W. und M. verlangen würde. Auch der Gehalt an $(F + OH)$ schwankt sehr stark. So ergibt sich z. B. für die Analysen 27—32 innerhalb der Gruppe *Y* ein Verhältnis $R^{III} : R^{II}$ von 3 bis 4 : 1 statt 2 : 1, dementsprechend ist auch der Gehalt an $OH + F$ wesentlich kleiner als es die Idealformel nach W. und M. verlangt; $(OH + F)$ macht $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{6}$ *Si* aus statt $\frac{4}{9}$. Das Idealverhältnis *Al* : *Mg* wird nur sehr selten auch nur annähernd erreicht. — Wie mir Herr Warren in brieflicher Diskussion mitgeteilt hat, hält er es für möglich, daß die von ihm vorgeschlagene Vesuvianformel eine Idealformel ist, welche niemals ganz erreicht wird.

An sich sind die Abweichungen von der aus der Idealstruktur abgeleiteten Formel mit Ausnahme des extremen Falles 27, der vielleicht noch einer Nachprüfung bedarf, ja gering; man müßte etwa annehmen, daß bis zu 5% der Atome *X* (vorwiegend *Ca*) durch Atome *Y* (*Fe*, *Mg*) ersetzt werden können, ohne daß dies die Struktur stört. Das ist besonders mit Rücksicht auf den Umstand leicht denkbar, daß die Vesuvianstruktur der Granatstruktur so nahe verwandt ist, wo doch bekannt ist, daß in Kalkgranaten sehr beträchtliche Prozentsätze von *Ca* nicht nur durch *Mn*, sondern auch durch *Fe* und *Mg* ersetzt werden können und umgekehrt¹⁾. Wenn auch diese, von W. und M. offenkundig vertretene Auffassung nicht ausgeschlossen werden kann, so fällt doch auf, daß die Abweichung von der Idealformel praktisch immer vorhanden ist, sich immer in derselben Richtung vollzieht und fast alle Vesuviananalysen durch eine etwas von der Idealformel abweichende Formel wiedergegeben werden können.

Diese Erscheinung mag in gewissen, untergeordneten Einzelheiten der Vesuvianstruktur begründet sein, welche sich natürlich mit den heutigen Mitteln angesichts der 44 Freiheitsgrade der Idealstruktur nicht experimentell nachweisen lassen.

Auf den beiden vierzähligen Drehachsen der Elementarzelle des Vesuvian liegen nach W. und M. nur je 2 *Ca*-Atome, zusammen eine vierzählige Lage einnehmend, mit dem Abstand 2,84 Å (ein für zwei *Ca*-Atome recht geringer Abstand!)

Jedem der *Ca*-Atome auf den vierzähligen Drehachsen sind 8 *O*-Atome zugeordnet: 4 in der Höhe 0,25 c (bzw. 0,75 c) gehören gemeinsam 2 *Ca*-Atomen auf derselben Tetragyre an, jedes von ihnen noch zwei *Si*-Atomen (Valenzmenge daher: $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 1 + 1 = 2\frac{1}{2}$). Die vier anderen *O*-Nachbarn in den Höhen 0,07 c (bzw. 0,43 c usw.) werden mit einem *Ca* in sechzehn-zähliger Punktlage und einem *Si* geteilt (Valenzmenge daher: $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 1 = 1\frac{1}{2}$).

Die Sauerstoffatome in der Umgebung der *Ca*-Atome in der vierzähligen Lage haben eine relativ große Verschiebungsmöglichkeit, nur die, welche gleichzeitig 2 *Si*-Atomen angehören, dürften fixer mit dem Hauptgerüste der Struktur verankert sein. Und es ist ganz gut denkbar, daß die anderen in ihrer exakten Lage durch die Art und Größe der Kationen auf den Tetragyren beeinflußt werden.

Das heißt, in den engen Bereichen um die vierzähligen Drehachsen, welche für die Gesamtstruktur von geringem Belange sind, können sich Verhältnisse einstellen, welche der strengen Strukturtheorie zwar widersprechen, welcher Widerspruch aber statistisch über einen größeren Bereich hin ausgeglichen wird.

Dann hätte man die von W. und M. angegebene Struktur, die dadurch in ihren Grundzügen absolut nicht berührt wird, als eine der Strukturtheorie exakt entsprechende Struktur aufzufassen, welche in Praxis aus Gründen der Valenzverteilung usw. nur sehr selten verwirklicht wird, während eine Struktur, bei welcher die vierzählige *Ca*-Lage statistisch durch 2 *Ca* und 2 (*Mg*,

1) Ich habe deshalb auch schon früher (Z. Krist. 73, 134. 1930) die Granatstruktur in dieser Hinsicht als sehr tolerant gekennzeichnet.

Fe) unter gleichzeitiger entsprechender Verschiebung der benachbarten, lockerer eingefügten *O*-Atome eingenommen wird, aus den genannten Gründen bevorzugt ist. Letztere Auffassung würde der von mir vorgeschlagenen, auf die chemischen Analysen gestützten Summenformel Rechnung tragen. Schließlich wäre eine weiterer extremer Fall durch die Analyse 27 dargestellt, in welchem vielleicht die gesamte vierzählige, in der Idealstruktur durch *Ca*-Atome eingenommene Lage mit *Fe*- (*Mg*-)Atomen besetzt ist.

Selbstverständlich wären Übergänge zwischen den 3 genannten Hauptvarianten denkbar.

Wie schon betont, ist dies nur eine Vermutung, wie die Diskrepanz zwischen der durch die Struktur bedingten Idealformel des Vesuvian und den Analysenergebnissen überbrückt werden könnte. Bewiesen kann diese Auffassung gegenwärtig nicht werden. Die charakteristischen Hauptzüge der zweifellos gut fundierten, von W. und M. vorgeschlagenen Vesuvianstruktur werden dadurch nicht beeinflusst.

Literatur.

1. F. Machatschki, Ctblt. Min. (A) 1930, 284—293.
2. B. E. Warren und D. J. Modell, Z. Krist. 78, 422—432. 1931.
3. F. Rodolico, Rend. R. Acc. Naz. Linc. (6.) 13, 213—217. 1931.
4. Frl. Bendig, bei C. Gottfried, Chem. d. Erde 5, 2—7. 1930.
5. P. Jannasch und P. Weingarten, Z. anorg. Ch. 11, 40—48. 1895.
6. H. v. Eckermann, Geol. För. Förh. 45, 488—502. 1923.

Mineralogisches Institut Tübingen, September 1931.

Eingegangen am 1. Oktober 1931.

Zur Kristallstruktur des Quecksilberbromids $HgBr_2$.

Von Haakon Brækken in Trondhjem.

Verweel und Bijvoet haben vor einiger Zeit eine Strukturbestimmung von $HgBr_2$ veröffentlicht¹⁾. Ich habe ebenfalls mit dieser Verbindung gearbeitet, wurde aber damals durch anderweitige Beanspruchung verhindert, die Untersuchung ganz abzuschließen. Meine Ergebnisse stimmen vollkommen mit denen von Verweel und Bijvoet (V. u. B.) überein. Ein kurzer Bericht dürfte trotzdem als eine Bestätigung von Interesse sein.

Die Gitterkonstanten wurden aus Dreh- und Schwenkaufnahmen nach der vom Verf. angegebenen Präzisionsmethode²⁾ bestimmt

	V. u. B.
$a = 4,624 \pm 0,001 \text{ \AA}$	4,67 \AA
$b = 6,798 \pm 0,001 \text{ \AA}$	6,85 \AA
$c = 12,445 \pm 0,001 \text{ \AA}$	12,45 \AA

Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle $HgBr_2$.

1) Z. Krist. 77, 122. 1931.

2) Kgl. Norske Vid. Selsk. Förh. 1, Nr. 64, 1928.

Ein reichhaltiges Material aus Drehaufnahmen und Röntgengoniometeraufnahmen zeigt die Auslöschungen:

$(h\ k\ l)$ ausgel. wenn $h + k = \text{ungerade}$,

$(h\ 0\ l)$ ausgel. in ungeraden Ordnungen.

Bei der angeblich holoadrischen Symmetrie deutet dies auf Raumgruppe V_h^{17} , die aber weder eine wahrscheinliche Struktur noch übereinstimmende Intensitätsverhältnisse geben konnte. Eine Untersuchung der möglichen nichtholoadrischen Raumgruppen führte auf C_{2v}^{12} . Die Hg-Atome müssen eine, die Br-Atome zwei 4-zählige Punktlagen besetzen

$$o\ u\ v; o, \bar{u}, v + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}, v; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, v + \frac{1}{2};$$

Sämtliche Atome liegen in den Spiegelebenen.

Die 8 Br-Atome der Elementarzelle liegen auf 4 Schichten parallel zur Basisebene. Die Gitterkonstanten deuten auf eine dichteste Packung, was bei den großen Br-Atomen sehr wahrscheinlich ist. Von den beiden möglichen Packungsarten, kubische und hexagonale, ist nur die erstere mit Raumgruppe C_{2v}^{12} vereinbar. Die 4 Hg-Atome liegen auf zwei Schichten, die, um eine akzeptable Verteilung von Kationen und Anionen zu geben, mitten zwischen die Br-Schichten eingeschoben sein müssen, und zwar so, daß jedes Hg möglichst gleichmäßige Abstände von den umgebenden Br erhält. Die entstehende Struktur ist mit der gefundenen Raumgruppe und mit allgemeinen Strukturprinzipien in Übereinstimmung. Die Br-Schichten müssen einen Abstand von etwa $\frac{1}{8}c$ zu beiden Seiten der Hg-Schichten haben. Aus den Basisreflexen (bis 16. Ordnung) ließ sich dieser Parameter leicht bestimmen zu

V. u. B.

$$v_1 = 0,134 \pm 0,005$$

$$0,132 \pm 0,007$$

$$v_2 = 0,5 - v_1 = 0,366 \pm 0,005$$

$$0,368 \pm 0,007$$

Der entsprechende Hg-Parameter ist dabei gleich Null gesetzt.

Bei einer dichtesten Packung werden zwei benachbarte Br-Schichten eine gegenseitige Verschiebung in der Richtung der b -Achse von etwa $2,5\text{ \AA} \sim 0,37 \cdot b$ haben, was folgende Parameterwerte geben würde:

$$Hg\ u_0 = 0,5 - \frac{0,37}{2} = 0,32$$

$$Br \begin{cases} u_1 = 0 \\ u_2 = 0,37 \end{cases}$$

Die gleichmäßigen Schichtlinienintensitäten der Drehaufnahme um $[001]$ zeigen, daß die dichteste Packung etwas verzerrt sein muß, d. h.: $u_1 \neq 0$.

Durch schrittweise Änderung obenstehender Parameterwerte (unter Berücksichtigung der Beziehung $u_0 = 0,5 + \frac{u_1 - u_2}{2}$), wurde gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten erhalten mit:

V. u. B.

$$Hg\ u_0 = 0,333 \pm 0,007$$

$$0,334 \pm 0,007$$

$$Br \begin{cases} u_1 = 0,061 \pm 0,010 \\ u_2 = 0,395 \pm 0,010 \end{cases}$$

$$0,056 \pm 0,014$$

$$0,389 \pm 0,014$$

Die gefundene Struktur stimmt somit vollkommen mit der von Verweel und Bijvoet angegebenen überein. Verweel und Bijvoet meinen das Auftreten von $HgBr_2$ -Molekülen nachweisen zu können. Die Abstandsverhältnisse dürfen vielleicht so gedeutet werden. Die Struktur muß jedoch zugleich als ein ziemlich ausgesprochenes Koordinationsgitter betrachtet werden¹⁾. Jedes Hg ist von 6 Br umgeben, die ein etwas verzerrtes Oktaeder bilden. Die Oktaeder haben Kanten gemeinsam und bilden ein typisches pseudohexagonales Schichtengitter. Diese Struktur erklärt in einwandfreier Weise die Biegsamkeit und Weichheit der Kristalle und ihre vollkommene Spaltbarkeit parallel zur Basis.

Eingegangen den 8. September 1931.

Das Achsenverhältnis der Verbindung $Ba(OH)_2 \cdot 3H_2O$.

Von Béla Lengyel in Budapest.

(Mit 1 Textfigur.)

Die Kristalle von $Ba(OH)_2 \cdot 3H_2O$ hatte zuerst O. Bauer²⁾ hergestellt, chemisch und kristallographisch untersucht und beschrieben. Von Bauer wurde als Achsenverhältnis $a : b : c = 0,589 : 1 : 0,780$ angegeben. Nach den Kontrollrechnungen des Verfassers ist dieses Achsenverhältnis nicht richtig.

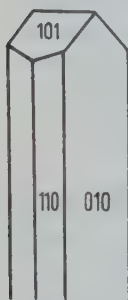


Fig. 1.

Nach den Winkelwerten der Messungen von Bauer sollte $a : b : c = 0,543 : 1 : 0,729$ sein. Die Abweichung rührt davon her, daß er $\gamma 28^\circ 30'$ gleich 0,589 setzt, doch ist dieser Wert 0,543. Bauer führte seine Messungen mit einem Anlegegoniometer durch; für β gab er 74° an und für $180^\circ - \alpha = 123^\circ$.

Verfasser hat einige Kristalle sofort nach der Herstellung auf dem Reflexionsgoniometer rasch gemessen. So fand sich der Mittelwert für $\alpha = 55^\circ 10' \pm 40'$. Der Winkel β konnte nicht genauer gemessen werden.

Das Achsenverhältnis muß also folgend verbessert werden:

$$a : b : c = 0,5225 : 1 : 0,6933.$$

Da, wie oben erwähnt, der Winkel β unsicher ist, wurden röntgenographische Versuche angestellt, die die Struktur und das einwandfreie Achsenverhältnis feststellen sollen. Die bisherigen Berechnungen bestätigen das neu angegebene Achsenverhältnis.

(Mineral.-petr. Institut der Pázmány Universität Budapest, Januar 1931.)

Eingegangen den 16. Oktober 1931.

1) Nach dem Einsenden dieser Notiz ist die Arbeit von P. Niggli und E. Brandenberger über die Stereochemie von Kristallverbindungen AB_2 erschienen (Z. Krist. (A) 79, 379, 1931), wo die »Ideal-Struktur« von $HgBr_2$ in analoger Weise abgeleitet wird. Es sei deshalb auf Fig. 21 Seite 407 jener Arbeit hingewiesen.

2) O. Bauer, Barium und seine Hydrate. Z. angew. Ch. 16, 341—351, 1903.

Bücherbesprechungen.

Walter Hückel, *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*. Bd. I u. II. 1. Bd. VIII u. 440 S. mit 22 Abb.; Preis brosch. RM 22.—, geb. RM 24.—. 2. Bd. IV u. 352 S. mit 11 Abb.; Preis brosch. RM 18.—, geb. RM 20.—. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

In dem vorliegenden Werke setzt sich der Verfasser das Ziel, die für die organische Chemie charakteristischen Gedankengänge und Methoden eingehend zu besprechen und die Sicherheit ihrer Grundlagen sorgfältig zu prüfen.

Im 1. Buche des in 2 Bände (4 Bücher) eingeteilten Werkes wird das System der organischen Chemie dargelegt, wie es sich in der 2. Hälfte des vorigen Jahrhunderts auf Grund der Valenztheorie, ergänzt durch die Stereochemie, durch die Erforschung der Molekülverbindungen und der freien Radikale, entwickelt hat.

Das 2., umfangreichste Buch befaßt sich mit den Gültigkeitsgrenzen der in der organisch-chemischen Forschung gebräuchlichen Regeln und Prinzipien, insbesondere des Prinzips der möglichst kleinen Strukturänderung bei chemischen Reaktionen; hierunter fallen die Tautomerieerscheinungen, die innermolekularen Umlagerungen und die Waldensche Umkehrung.

Im 3. Buche wird die Frage untersucht, inwieweit die physikalischen Eigenschaften der Substanzen für ihre Konstitutionsaufklärung herangezogen werden können. Hier bot sich Gelegenheit, ausführlich auf die neueren für die chemische Forschung bedeutungsvollen Ergebnisse der Physik einzugehen, so z. B. auf die Ergebnisse der Dipolforschung, auf die Dispersion und Refraktion, auf den Zusammenhang zwischen Konstitution und Kohäsion und schließlich auf die, für den Kristallographen besonders interessanten, kristallinen Zustände der organischen Stoffe.

Im 4. Buch wird das wichtige, aber noch recht undurchsichtige Problem: Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit ausführlich besprochen.

Bei der Abfassung seines Werkes hat sich der Verfasser zweifellos ein außerordentlich weites Ziel gesteckt. Die Lektüre des flott und anregend geschriebenen Buches bereitet daher einen hohen Genuß; außerdem muß es bei jedem Leser die uneingeschränkte Bewunderung erwecken, mit welcher überragender Sachkenntnis und scharfer Kritik die der organisch-chemischen Forschung eigenen Gedankengänge und Schlüsse beleuchtet werden. Insbesondere im 2. und 4. Buche wird mit manchen Trugschlüssen, mit Hypothesen über Zwischenkörper bei chemischen Reaktionen und mit anderen „Theorien“ der organischen Chemie schonungslos aufgeräumt.

Das 3. Buch dürfte allerdings insofern etwas aus dem Rahmen fallen, als hier einerseits doch wohl wesentlich weiter in das Gebiet der modernen Physik ausgeholt wird, als es zur Zeit für die organisch-chemische Forschung not tut, andererseits aber dabei einzelne Teilgebiete ohne Hervorhebung der

wesentlichen Merkmale so knapp abgefaßt sind, daß man sich ohne Kenntnis der Originalarbeiten kaum ein Bild von den darin besprochenen physikalischen Vorstellungen und Ergebnissen machen kann; dies gilt insbesondere von den Abschnitten über die Dielektrizitätskonstante, über die Quantentheorie der Dispersion und über die neueren quantenmechanischen Vorstellungen von den van der Waalsschen Kräften. Bedauerlicherweise werden die neueren theoretischen Vorstellungen von der optischen Drehung nicht behandelt und die Ergebnisse der Lichtabsorptionsmessungen in ihrer Bedeutung für die organisch-chemische Forschung nur sehr wenig berücksichtigt.

Als ganzes genommen muß das Buch von Hückel als eine großzügige und kritisch durchgearbeitete Darstellung der Probleme der organischen Chemie vom modernen Standpunkt aus angesehen werden; es ist daher jedem, der sich mit Chemie oder den Grenzgebieten zwischen Physik und Chemie näher zu befassen hat, ein eingehendes Studium des Werkes wärmstens zu empfehlen.

Hans Fromherz, München.

Berichtigung

zur Abhandlung L. Tokody: Pyritformen und -fundorte. Z. Krist. 80, 255. 1931.

Seite 276. Zeile 8 von unten Zimányi statt Zimánia.

„ 278. Zeile 14 von unten {22 · 11 · 2} statt {22 · 11 · 1}.

„ 284. Bei Fundort Batiza fehlt die Form {15 · 15 · 7}.

„ 295. Bei Fundort Felsőbánya zwischen den unsicheren und virinalen Formen {14 · 3 · 0} statt {14 · 13 · 0}.

Der Verfasser bittet die sehr geehrten Fachgenossen, zufällige Fehler ihm (L. Tokody, Budapest, Techn. Hochschule, Ungarn) mitteilen zu wollen.

L. Tokody.

The influence of RO_4 and related ions on the habit of potassium sulphate crystals.

By

Harold E. Buckley.

With 7 figures and 1 plate.

I. Introduction.

In an investigation of the changes of habit of crystals of $NaClO_3$ caused by the addition of various impurities to the solution (1), it was found that there was a systematic enlargement of the (111)-planes by a group of ions of the RO_4 -type, obtained by dissolving the corresponding Na -salts of the oxy-acids in the $NaClO_3$ -solution. Of a score of possible ions, about eight of these have effects which vary from S_2O_6'' (extremely powerful) to SeO_4'' (weak), while the remainder are without ascertainable effect. The author was led by these results to try a preliminary set of crystallisations, using these same ions upon other crystals. These gave such encouraging results that it was felt that a complete investigation of as many simple salts as possible in respect of their reactions towards ions of impurity in solution should be at once undertaken. Up to the present, in addition to the results on $NaClO_3$, many striking effects have been recorded with $KMnO_4$ (2, 3), and whereas the only plane affected by these ions on $NaClO_3$ is the (111), on $KMnO_4$ there are distinct effects on such planes as (001), (110) and (100) with (011), while all ions except two participate in them. It will be seen that K_2SO_4 is somewhat intermediate in character between these two crystals, since there is a main effect on the (001)-plane, in which four or five ions are concerned and two of these have also an important influence over the (010)-planes. It is possible too, that (110) is slightly enhanced by one or two ions. The results for K_2SO_4 are included in part III of the present paper.

II. The habit of pure K_2SO_4 crystals.

Crystals of K_2SO_4 have been prepared for various purposes by many workers in the past and several independent sets of measurements are

included in the larger works of reference, e. g. Groth, *Chemische Krystallographie*, vol. 2.

These are in substantial agreement and assign to the crystals the symmetry of the rhombic-holohedral, (didigonal-equatorial) class. Tut-ton, in his classical researches on isomorphism, made many measurements and gives for the axial-ratios, $a:b:c = 0.5727:1:0.7448$. The prism

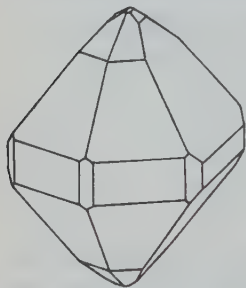


Fig. 1. Pure K_2SO_4 ; slow, uniform growth.

angle, 110 to $1\bar{1}0$ is $59^\circ 36'$ so that the crystals are pseudo-hexagonal. This is also borne out by the closeness of other angles, e. g. $(001)-(021) = 56^\circ 11'$; $(001)-(111) = 56^\circ 2'$. Crystals which are grown slowly, under uniform conditions are very similar to that shown in fig. 1. $\{021\}$ is the pre-dominant form, being slightly bigger than $\{111\}$, chiefly owing to the fact that the crystals are usually elongated slightly in the direction of the "a"-axis. This elongation is itself evidence of the absence of a true hexagonal axis, for it emphasises the difference between $\{021\}$ and $\{111\}$.

Third in order of importance is $\{110\}$, which is always bigger than $\{010\}$, while $\{100\}$ and $\{130\}$ are about equal; these and the remaining forms, $\{011\}$ and $\{112\}$, are usually very subordinate while $\{001\}$ is either absent or is the least developed form on the crystal. When K_2SO_4 is heated, the symmetry ultimately changes to hexagonal, so that even at ordinary temperatures, the internal structure is probably not very far removed from hexagonal, especially as the prism angle is so close to 60° .

Note. The conventional drawings of crystals, e. g. from axes, have usually adopted a position which is derived from a front view, (looking down the "a"-axis), by a rotation of $18\frac{1}{2}^\circ$ about the "c"-axis, followed by a rotation of $9\frac{1}{2}^\circ$ about "b". T. V. Barker, in his book, *Graphical and Tabular Methods in Crystallography*, recommends that, for drawing from the stereographic projection, values of 20° and 43° be used and these have been the ones by which the author's drawings in previous papers have been made. In the present instance, however, it was found that with these values, the meridian-plane in the projection passed over the intersection point of six zones. This meant that these six, which are really edges on the crystal would be represented by the same or by parallel lines in the drawing. To obviate this awkward position, the value 43° has in this one instance been increased to 47° . The only effect of this is to enable a better view of the basal plane and the upper portion of the crystal to be seen and as this is the most important part from the point of view of habit-variation, the alteration is further justified.

As is the case with most other crystals, rapidity of growth tends towards the production of crystals of K_2SO_4 with simpler habit, as fig. 2

will indicate. Here, the elongation is on the "a"-axis and all planes are eliminated except (021), (111), (110) and, occasionally, (010). It is remarkable, too, that crystals which have been grown in a shallow solution are elongated, even when a deeper solution is producing crystals of the type shown in fig. 1, under otherwise similar conditions (temperature, atmospheric humidity, etc.). When single crystals are encountered, there is little difficulty in distinguishing the different forms on the crystals, but with K_2SO_4 , there are probably more twinned crystals than single ones. Twins on {110} are common and it is usual for these to betray themselves by deep vertical grooves. The crystals may be very obviously twinned, as, for example, in the so-called butterfly twins, while triplets are just as common. There is also twinning on {130} to be taken into account. Many crystals appear to be perfectly hexagonal in habit, fig. 5, and it requires the polarisation-microscope to show that, in reality, they are composed of six triangular sections, which extinguish in opposite pairs as the stage is rotated, and when an external edge is parallel to the cross-wires. From this it may be gathered that the faces developed in fig. 5 are (001), the basal plane, and six (010)-planes making up the prism, with possibly six pairs of (021)-faces. Two twin-operations according to the {130}-law are sufficient to achieve this end.

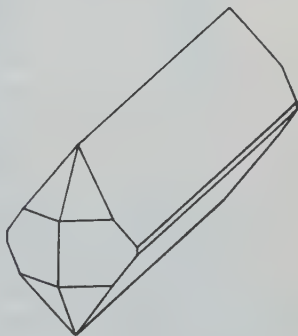


Fig. 2. Pure K_2SO_4 ; rapid growth.

III. Effect of impurities on the habit of K_2SO_4 -crystals.

Alkaline substances.

Several ions, such as $B_4O_7^{''}$ and $CO_3^{''}$ have pronouncedly alkaline reactions, whence it is desirable to ascertain to what extent, if any, alkalis affect the habit of K_2SO_4 -crystals. With dilute KOH -solution, (say, of the order of 1 gm. per 100 ccs. of solution), there is a small but definite influence which takes the form of an all-round increase in the minor faces (fig. 3). Thus, compared with (021), the following faces are better developed than they are on the pure crystals: (110), (100), (130), (040), (112), (011) and (001). There is no startling change in the appearance of the crystals: Similar all-round increases in the minor forms have already been

noted and commented upon, particularly in a discussion on habit-variation of barium nitrate crystals (4). The subject does not concern the immediate subject of enquiry except in so far as it enables the ions of alkaline nature to be studied to see whether they have any influence on the habit of K_2SO_4 -crystals apart from the alkali itself. The following ions all react to a slight extent with water to produce a small concentration of OH' -ions

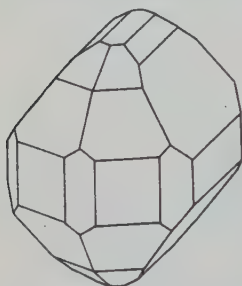


Fig. 3. K_2SO_4 grown in the presence of alkaline substances.

in the solution: PO_4''' , AsO_4''' , CO_3'' , B_4O_7'' . None of these has been found to possess any habit-varying property, except by virtue of the OH' -ions produced as stated. Among other ions which have been investigated and found to be without influence are the following: H_2PO_4' , H_2AsO_4' , HPO_4'' , $HAsO_4''$, ClO_4' , MnO_4' and BrO_3' . A cursory inspection of crystals of K_2SO_4 grown in the presence of MnO_4' ions might lead to the conclusion that the pyramid $\{111\}$ had been enhanced. This is found however to be due to the large preponderance of 110 -twins. The effect of this is to eliminate all signs of elongation on

the " a "-axis. As it is partly this elongation on " a " which causes the (021) -planes to assume such predominance, the resulting crystals appear to have had their habit modified in the above-mentioned manner. The precise reason for the increase in twinned crystals is not obvious; it may be connected with the nature of the deposit, which is usually present in $KMnO_4$ -solution, due to some decomposition of the latter.

The influence of ClO_3' .

The presence of this ion tends to cause the (001) and the (040) -planes to enlarge, roughly to the same extent. At a concentration of 1 ion of ClO_3' to 1 ion of SO_4'' the effect is as illustrated in fig. 4, except that the (111) -planes are not quite so subordinate. (Fig. 4 actually represents the effect of the NO_3 -ion.) At the higher concentration of ClO_3' -ions, it appears as if the (110) -planes are also slightly enhanced. The maximum effect is shown in plate 6, fig. 4. The results described in the present and some previous papers were obtained by inspecting a large number of specimens from different crops by means of a binocular microscope (Leitz) while measurements on the goniometer were carried out in all doubtful cases. A more quantitative set of measurements were carried out with some crystals, results being given in table I.

Table I.

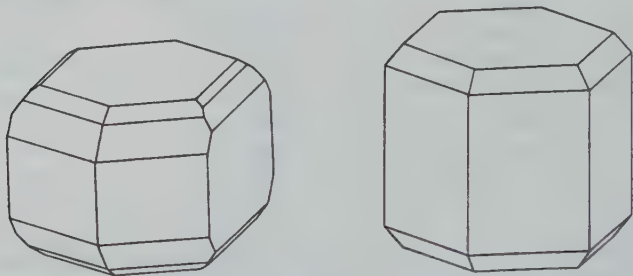
Face	Length of Normal to Face (proportional to Rate of Growth)		
	Pure K_2SO_4	K_2SO_4 with $KClO_3$	K_2SO_4 with $K_2S_2O_8$
100	1.55	1.34	abs.
010	1.00	0.77	> 1.00
001	1.64	0.95	0.78
110	1.41	1.21	1.33
130	1.29	1.28	abs.
021	1.00	1.00	1.00
011	1.32	abs.	abs.
111	1.34	1.31	1.34
112	1.53	abs.	abs.

A traversing wire in a Ramsden eyepiece was used to measure the actual diameters of the crystal normal to all the different planes. The readings of the micrometer eyepiece, though in arbitrary units, are proportional to the average velocity of growth of the different faces over the whole period of growth. In the table, they have been reduced to fractions (usually > 1) of the velocity of the predominant (021)-planes. Table I amply verifies the conclusions arrived at by the earlier inspection. In most other cases, the effect of the impurity is on one face, e. g. (001), in which case the more elaborate method of measuring habit-change, just described, scarcely repays the extra time and effort involved, the results being more or less obvious. For tracing small habit-changes in crystals which tend to grow in uniform type, under identical conditions, the method would be an undoubted advance over the inspection method; when crystals belonging to the same crop tend to exhibit important deviations from the average, the crystals selected for measuring must be as near as possible to the average type, or representatives of all the different types should be chosen, otherwise the quantitative nature of the measurements will be fictitious. As K_2SO_4 has all these difficulties the earlier inspection method was in the main adhered to, though such measurements as have been made, using the eyepiece-micrometer are in excellent agreement with the other determinations.

The effect of NO_3^- .

The NO_3^- -ion is very similar to the ClO_3^- -ion in its influence on K_2SO_4 . Both {001} and {010} are enlarged strongly, with a possible slight enlargement of {110} as well (figs. 4 and 5). In these respects the NO_3^- -ion is just slightly more powerful than ClO_3^- , and at a concentration of 1 ion

of NO_3' to 1 ion of SO_4'' in the solution, the (001)-plane is markedly predominant. Here also, there is a fairly high proportion of crystals twinned on {130} resembling true hexagonal prisms. A remarkable feature of crystals grown in the presence of NO_3' is that they are never elongated on the "a"-axis, as is the case with pure crystals; the ClO_3' -ion



Figs. 4 and 5. K_2SO_4 with KNO_3 .

also shows this tendency to prevent prismatic growth but to a less extent. There is a further difference between the two ions; in the presence of ClO_3' , crystals grow to practically the usual size, while with NO_3' they are always somewhat minute. At the same time it is well to mention that these small crystals have identical optical properties with pure K_2SO_4 and have the same angles, thus disposing of the possibility of their being a double salt.

The effect of S_2O_6'' .

With an equi-ionic concentration of SO_4'' and S_2O_6'' in solution, the crystals of K_2SO_4 are tabular in habit (fig. 6). It is not possible to get a concentration of S_2O_6'' much higher than this on account of the in-

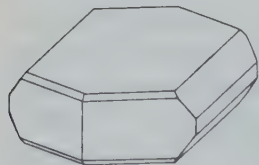


Fig. 6. K_2SO_4 with $K_2S_2O_6$.

different solubility of the salt $K_2S_2O_6$. At this concentration, however, it will be seen that the influence of S_2O_6'' is greater than either ClO_3' or NO_3' . There is no enhancement of {010}, though a slight effect on {110} is possible. The crystals usually grow very big and there does not appear to be any restraint on their elongating in the direction of the "a"-axis.

The effect of S_2O_3'' .

In the presence of high concentrations of S_2O_3'' , the K_2SO_4 -crystals consist of piled up masses of thin hexagonal plates (plate 6, fig. 2). Crystallisation seems to be to some extent inhibited and does not occur for a time.

When there is 1 ion of S_2O_3'' to 10 ions of SO_4'' , the effect, fig. 7, is seen to be stronger than the maximum effect of the next ion in order of power, viz. S_2O_6'' . The influence of S_2O_3'' on K_2SO_4 , then, is one of the most powerful to be encountered in the whole field of habit-variation in crystals and ranks with such effects as that of H_2PO_4 on $KMnO_4$, B_4O_7'' and S_2O_3'' on $NaClO_3$ and a little less than S_2O_6'' on $NaClO_3$, which is probably the most powerful influence of this type known.



Fig. 7. K_2SO_4 with $K_2S_2O_3$.

In extreme cases, with the higher concentrations of S_2O_3'' , the thickness of the plates is probably less than 1/100 of the diameter.

Specimens of $K_2S_3O_6$ and $K_2S_4O_6$ were prepared in the usual manner with a view to testing the effects, if any, of S_3O_6'' and S_4O_6'' on K_2SO_4 . As might be anticipated, such effects as were observed could be attributed to S_2O_3'' , which is almost invariably an impurity and is a decomposition product of these rather unstable substances. It is unlikely that their effects on K_2SO_4 will be determined on this account.

The effect of Cr_2O_7'' .

The influence of Cr_2O_7'' is entirely different from all the foregoing in that (001) is unaffected. One of the most persistent effects is that crystallisation is interfered with. This shows itself in several ways. The (021)-planes on the pure crystals are often slightly distorted and wavy; in the presence of Cr_2O_7'' , the distortion of (021) is increased. It is a little strange to find, as in this case with a concentration of 1 ion of Cr_2O_7'' to 10 of SO_4'' , two faces, (011) and (010), which are smooth and plane, occurring on either side of a distorted, wavy (021)-face. The crystallisation of the terminal faces, (110), (100), (130), (111) and (112) is so greatly interfered with that, as a rule, at concentrations little higher than the above-mentioned, no trace of any of these except (110) faces can be found. By the time a concentration of 1 Cr_2O_7'' to 1 SO_4'' is reached, it will be found that there is, behind all the distorting influences, a definite tendency for (010) to be enhanced so that it is equal to, or slightly exceeds, (021), while it remains the only face on the crystal to present a plane smooth surface. Plate 6, fig. 3 shows the maximum effect, of distortion (or disturbance) and of (010)-enhancement at the same time. This occurs when crystals of $K_2Cr_2O_7$ are growing simultaneously with K_2SO_4 . There are large irregular, staggered, columns of crystals, extremely difficult to identify, but which have been found to consist of piles of thin plates

on the (010)-planes, (010) thus definitely predominating. Even so, (010) gives good reflection-images on the goniometer, while (021) is warped and distorted. In the earlier stages, before the state of affairs just mentioned is reached, it will be found that nothing but (110), and this irregular, can appear on the terminations. Looking along the direction of the "a"-axis, the single crystals, such as can be isolated, are found to be built on a layer-like plan, parallel to (021).

All crystals of K_2SO_4 grown in the presence of Cr_2O_7 are coloured a pale orange, and at first it was thought that the colour was due to some CrO_4 which is often present in small quantities. Addition of acid to the solution, which ought to eliminate all CrO_4 has no effect on the colour. Some interesting anomalous etch-figures have been obtained on the (021)-planes, with this impurity. These are, in fact, the rule and symmetrical figures have so far not been obtained on (021). Further description and comment on these are reserved for a future occasion.

IV. Discussion of results.

Of the results recorded in the previous pages, two, the effects of ClO_3' and NO_3' are of a dual nature; thus, ClO_3' enlarges (001) and (010) to nearly the same extent, while NO_3' is similar in every respect to ClO_3' except that the enlargement of these faces is carried just a little further. There is nothing in the habit-variation of $NaClO_3$ to correspond to this as here only the (111)-plane is affected. With $KMnO_4$, however, there is an analogy, for certain ions affect (001), others (110), others again (011) with (100), while by varying the conditions, a few ions can have an effect on (110) or on (011) with (100). The (001) plane is practically trigonal on K_2SO_4 crystals, the "c"-axis being an axis of pseudo-hexagonal symmetry. It is highly probable, then, that the ions which affect this plane do so by virtue of their possessing a triangle of oxygen atoms which can adhere to the plane at points destined for the corresponding triangle of an SO_4 -group. Such ions ought to have a fairly close approach to the SO_4 -group, so far as one of their oxygen-triangles is concerned, in dimensions and other necessary features.

The following all conform in this respect: S_2O_3'' , S_2O_6'' , NO_3' , ClO_3' , in descending order of effectiveness. The manner of the adhesion to (001) of the above ions is similar to that of PO_4''' , etc., on the (011)-planes of $KMnO_4$.

The NO_3' and ClO_3' ions also modify the (010)-planes and since these cannot possibly have even a remote approach to pseudo-hexagonal symmetry, the mechanism of attachment of the ions to (010) must belong

to some other type. It is probably analogous to the effects on the (110)-planes of $KMnO_4$, i. e., attachment by an oxygen-pair of the tetrahedron (or triangle as with NO_3).

For this to be feasible, the crystal structure ought to show that the (010) planes contain within or parallel to themselves edges of the SO_4 -tetrahedron. This is actually the case (5, 6). If it be supposed that the SO_4 -tetrahedron is regular and is oriented with one triangle in the (001)-plane and an edge of this triangle parallel to the "b"-axis, i. e. to the edge between (010) and (021), the following relationships between faces of the crystal and tetrahedron faces and edges will be found to obtain. The triangular base will rest in the (001)-plane, while the other three triangles will rest within about 2° of the faces (041), ($2\bar{2}1$) and ($\bar{2}21$). In spite of this fact, the latter planes never occur on K_2SO_4 crystals and have never been induced to appear, and (001) is usually vestigial or absent, though as the present paper shows, it can be made to occupy a position of supreme importance on the crystal. The three edges of the basal triangle are parallel to (010) (one), and a fraction of 1° from the (110)-planes (two). As the crystal is so nearly hexagonal, and actually becomes so at a higher temperature, there seems to be no reasonable objection to the assumption that the symmetry depends chiefly on the symmetry of the SO_4 -ion itself and that this, in the K_2SO_4 -structure, has a vertical axis which is almost, but not necessarily exactly, trigonal. It is possible too that the minute deviations from true hexagonal symmetry are largely due to a similar deviation in the basal triangle of the SO_4 -tetrahedron in the crystal-structure itself, especially as the substitution of K for other appropriate cations does not make much difference to the prism angle. Whether such prism angle variations as are occasioned by this substitution of cations are accompanied by, or even due to, a change in tetrahedron angle is a possibility which may be explored when X-ray technique reaches a sufficiently high degree of sensitiveness. (At the present time the difficulty is avoided by assuming that SO_4' , etc., are regular-tetrahedral.) The present results show that there is a difference between the planes (010) and (110) on the one hand, and (021) and (111) on the other. Thus, (010) is modified by ClO_3 and by NO_3 and (110) to a lesser extent shares this property; in no case has it been found possible to modify (021) or (111). Since all these planes are similar in that they contain tetrahedron edges, (i. e. oxygen-pairs) aligned parallel, or nearly parallel, to themselves, it seems reasonable to look for this difference to the most salient features of these planes, i. e., to regard the three inclined edges of the SO_4 -tetrahedron as being different, in some essential feature, such as

dimensions, from the three edges in the basal triangle. The tetrahedron would then become trigonal or slightly deviated from trigonal. With regard to other available evidence concerning the regularity of the ion it should be remembered that in $LiKSO_4$, the SO_4'' -ion is certain to possess a trigonal axis of symmetry. The possibility of an ion being able to adopt slightly varying shapes according to the environment in which it finds itself is not unreasonable; for while SO_4'' is trigonal in $LiKSO_4$ it is difficult to see why $NaHSO_4$ should be triclinic unless the shape of the SO_4'' -ion is contributory to that end. Again, it was found that the alteration of the habit of $NaClO_3$ by such ions as SO_4'' and S_2O_3'' depended upon the power of these ions to adhere to the (111)-planes of the structure at points normally reserved for trigonal ClO_3 -ions, so that an ion possessing four trigonal axes (all identical) would be expected to have four times the number of chances to get included in the growing crystal-surface as an ion only possessing one. Yet SO_4'' and S_2O_3'' are included in the $NaClO_3$ -crystals to about the same extent. This would appear to lend support to the view that SO_4'' does not possess a greater number of trigonal axes than S_2O_3'' , i. e. a maximum of one. It is a simplifying assumption that such inorganic ions as SO_4'' possess regular-tetrahedral symmetry; another simplifying assumption which would appear to be incompatible with this is that nature builds up her structures from particles of diverse symmetry in the most symmetrical way, so that if a certain ion occurs in, say, 20 rhombic salts, 10 monoclinic ones and 2 trigonal ones it will be logical to conclude that the symmetry of the ion, while variable to a greater or lesser degree, is best represented by one of the lower types. In pursuance of this idea, table II has been compiled from the pages of Groth, vol. 2. All salts of the RO_3 and RO_4 -ions which do not contain more than 4 H_2O have been classified according to their symmetry, with the following results:

Table II.

Symmetry of salts containing RO_3 and RO_4 -ions and crystallised from solution in water.

System of symmetry	RO_4 Compounds up to 4 H_2O	Anhydrous	RO_3 Compounds up to 4 H_2O	Anhydrous
Cubic	0	0	6	6
Tetragonal . . .	12	9	2	2
Trigonal	17	9	11	11
Rhombic	68	50	25	16
Monoclinic . . .	39	19	18	5
Triclinic	15	3	1	1

There would seem to be only one conclusion to the above table, viz., that the RO_4 -ions are as a rule rhombic in type and that occasional digressions to trigonal, tetragonal and other symmetry are possible. This does not necessarily mean that the ion in solution is absolutely bound to one type of symmetry or to another; for it seems feasible to suppose that, whatever the shape of the ion in solution, it can accommodate itself to various shapes, between limits, as it enters structures with different symmetries, e. g. the ClO_3' -ion in cubic $NaClO_3$ and monoclinic $KClO_3$. Little more can be said about the results given in this paper except to point out one or two features worthy of note. Thus, the S_2O_6'' , NO_3' and ClO_3' -ions all have effects on the (001)-planes of $KMnO_4$ -crystals. The same ions are again grouped together in that they all influence the (001)-planes of K_2SO_4 . The remarkable feature of this relationship is that the effects on the latter crystal are almost certainly due to adhesion by oxygen triangles while the effects on the former can only be by oxygen-pairs in the ions. On the other hand, Cr_2O_7'' has the maximum influence over the (001)-planes of $KMnO_4$ but leaves the (001)-planes of K_2SO_4 unaffected. There may be a connection between the effect of this ion on the (010)-planes of K_2SO_4 and the same on the part of the NO_3' and ClO_3' -ions. The differences between inclined and horizontal edges of the SO_4 -tetrahedron, as mentioned previously, coupled with probable differences of environment, will be sufficient to account for these variations. In the meantime, little further can be done until more accurate tetrahedron dimensions are known, or until many more results on related ions and related structures are investigated.

Summary.

I. and II. Introduction; habit of pure K_2SO_4 -crystals.

III. S_2O_3'' has a very powerful influence on the (001)-planes of K_2SO_4 . In fairly strong solutions, the crystals are like extremely thin wafers. S_2O_6'' has a strong effect on the (001)-planes, while NO_3' and ClO_3' , having effects nearly equal to that of S_2O_6'' , also have a strong effect on the (010)-planes.

Cr_2O_7'' enlarges (010), particularly at high concentrations; in addition, there is considerable distortion of (021) and the faces grouped around the a -axis, (100, 111 etc.). Crystals grow in layers parallel to (021) or in staggered columns built up of crystals, tabular on (010), laid one on top of the other.

The following ions have no effect: H_2PO_4' , H_2AsO_4' , HPO_4' , $HAsO_4'$, PO_4''' , AsO_4''' , ClO_4' , MnO_4' , CO_3'' , (BrO_3 , B_4O_7'').

IV. Discussion of results. Remarks on the probable symmetry of the SO'' ion.

(About 115 separate crystallisations have been carried out on K_2SO_4 during the course of the present work.)

References.

1. H. E. Buckley, Z. Krist. **75**, 15. 1930.
2. H. E. Buckley, Z. Krist. **78**, 412. 1931.
3. H. E. Buckley, Z. Krist. (in press).
4. H. E. Buckley, Z. Krist. **76**, 147. 1930.
5. A. Ogg, Phil. Mag. (7) **5**, 354. 1928.
6. W. Taylor and T. Boyer, Mem. Proc. Manc. Lit. and Phil. **72**, 125. 1928.

The Crystallography Department, The University of Manchester,
August 24th, 1931.

Received 29th August 1931.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Über die Messung des Schwächungsverhältnisses einer schwach absorbierenden Kristallplatte.

Von

G. Szivessy und A. Dierkesmann in Bonn.

(Mit 3 Textfiguren.)

Es wird eine Halbschattenmethode zur Messung des Schwächungsverhältnisses einer schwach absorbierenden Kristallplatte angegeben.

Die Platte befindet sich zwischen gekreuzten Polarisatoren; das Azimut γ der Schwingungsrichtung des Polarisators gegen die beschleunigende Hauptschwingungsrichtung der Platte wird um so kleiner gewählt, je größer die Phasendifferenz der Platte ist. Bei Beleuchtung mit parallelem, monochromatischem Lichte tritt dann aus der Platte eine schwach elliptisch polarisierte Welle aus; besitzt die große Achse ihrer Schwingungsellipse gegen die beschleunigende Hauptschwingungsrichtung der Platte das Azimut φ , und ist ψ der Winkel der Elliptizität, so ergibt sich das Schwächungsverhältnis v zu

$$v = \operatorname{tg} \gamma \sqrt{\frac{1 + \cos 2\varphi \cos 2\psi}{1 - \cos 2\varphi \cos 2\psi}}.$$

φ erhält man aus dem gemessenen Azimut γ und der Drehung, die dem Analysator erteilt werden muß, um ihn aus der mit dem Polarisator gekreuzten Stellung in diejenige Stellung zu bringen, bei der seine Schwingungsrichtung senkrecht zur großen Ellipsenachse liegt. Die Messung von ψ wird auf die Messung einer Phasendifferenz zurückgeführt und erfolgt mit Hilfe der empfindlichen Halbschattenanordnung, die der eine Autor kürzlich in d. Z. (77, 239. 1931) angegeben hat.

Durch γ und φ ist weiterhin auch die Phasendifferenz ϑ der schwach absorbierenden Kristallplatte bestimmt, und zwar hat man

$$\operatorname{tg} \vartheta = \pm \frac{\operatorname{tg} 2\psi}{\sin 2\varphi}.$$

Die Methode zeichnet sich durch ihre hohe Empfindlichkeit aus.

§ 1. Einleitung. Im Innern eines homogenen, absorbierenden, nicht aktiven Kristalls¹⁾ mögen sich ebene, monochromatische

1) Über die optischen Eigenschaften der absorbierenden Kristalle vgl. die Zusammenstellung des einen von uns im Handb. d. Phys. (herausgeg. von H. Geiger und K. Scheel) 20, 861. Berlin 1929.

Wellen ausbreiten, deren Farbe durch ihre Wellenlänge (im Vakuum) λ definiert ist. Der Polarisationszustand dieser Wellen ist dann durch die kristallographische Orientierung ihrer Wellennormalenrichtung z bestimmt, und zwar können sich in jeder Richtung z zwei im allgemeinen elliptisch polarisierte Wellen ausbreiten, deren Schwingungs-ellipsen im selben Sinne durchlaufen werden, ähnlich sind und gekreuzte große Achsen besitzen. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten dieser beiden Wellen sind bei beliebiger Richtung z im allgemeinen verschieden. Wir bezeichnen bei der schnelleren Welle den Brechungsindex mit n' , den Absorptionsindex mit κ' und verstehen unter n'' und κ'' die entsprechenden Größen für die langsamere Welle. Die Phasendifferenz ϑ einer Schicht des Kristalls, deren parallele Begrenzungsflächen senkrecht zu z liegen und den Abstand d haben, definieren wir für die Richtung z durch den zwischen 0 und 2π liegenden Winkel

$$\vartheta = 2\pi \left(\frac{n'' - n'}{\lambda} d - k \right), \quad (1)$$

wobei k eine positive ganze Zahl von solcher Größe bedeutet, daß der Klammerausdruck ein positiver echter Bruch wird¹⁾; das auf die Richtung z bezogene Schwächungsverhältnis v der Schicht definieren wir durch den stets positiven Ausdruck

$$v = e^{\frac{2\pi}{\lambda} (n''\kappa' - n'\kappa') d}. \quad (2)$$

Da n' , n'' , κ' und κ'' sich mit λ ändern, so gilt das gleiche auch für v . Bei denjenigen Wellennormalenrichtungen z , für welche $n'\kappa' = n''\kappa''$ ist, wird $v = 1$; für diese Richtungen verhält sich der Kristall bezüglich des Schwächungsverhältnisses somit so, als ob er überhaupt nicht absorbieren würde ($\kappa' = \kappa'' = 0$). Im übrigen ist $v > 1$ bzw. $v < 1$, je nachdem für die betreffende Wellennormalenrichtung $n''\kappa'' - n'\kappa'$ positiv bzw. negativ ist.

Sind κ' und κ'' für jede beliebige Wellennormalenrichtung so klein, daß κ'^2 und κ''^2 gegen 1 vernachlässigt werden können, so bezeichnen wir den Kristall als schwach absorbierend; bei einem solchen kann man die elliptische Polarisation der beiden zu einer Wellennormalenrichtung z gehörenden Wellen durch angenähert lineare ersetzen, falls die Richtung von z mit den Windungsachsen des Kristalls hinreichend große Winkel bildet.

1) Zwischen Phasendifferenz ϑ und Gangunterschied g besteht der Zusammenhang $g = \frac{\lambda}{2\pi} \vartheta$.

Vor einiger Zeit hat Brasseur¹⁾ in d. Z. ein Verfahren zur Bestimmung des Schwächungsverhältnisses (2) bei schwach absorbierenden Kristallen angegeben, das sich durch Einfachheit der apparativen Hilfsmittel auszeichnet. Die absorbierende Kristallplatte ist in ihrer Ebene drehbar zwischen gekreuzten Polarisatoren angeordnet; befindet sich zwischen der Platte und dem Analysator eine Viertelwellenlängenplatte im Azimut $\pm \frac{\pi}{4}$, und wird mit parallelem, monochromatischem Lichte beleuchtet, so ändert sich die Intensität des aus dem Analysator austretenden Lichtes mit dem Azimut der absorbierenden Platte. Bestimmt man diejenigen Azimute, für welche jene Intensität ein Minimum oder ein Maximum wird, so kann man hieraus das Schwächungsverhältnis (2) ermitteln, falls die Phasendifferenz (1) der Platte bekannt ist.

Da aber die Einstellung auf minimale bzw. maximale Intensität eines Gesichtsfeldes immer unsicher ist, kommt der Brasseurschen Methode nur geringe Genauigkeit zu. Weit größer ist diese bei der hier zu besprechenden Halbschattenmethode, welche auch nur wenig von 1 abweichende Schwächungsverhältnisse exakt zu bestimmen gestattet und weiterhin den Vorteil besitzt, daß bei ihr die Phasendifferenz (1) der zu messenden Platte nicht bekannt zu sein braucht, vielmehr durch das Meßverfahren selbst geliefert wird.

§ 2. Prinzip der Methode. Wir betrachten eine aus einem homogenen, schwach absorbierenden Kristall geschnittene Platte von der Dicke d und verstehen unter dem Schwächungsverhältnis der Platte schlechtweg die auf die Plattennormale bezogene Größe (2).

Die Platte möge sich in einem isotropen Außenmedium (etwa Luft) befinden. Fällt nun eine von einem Polarisator kommende ebene, linear polarisierte, monochromatische Welle senkrecht auf die Platte, so zerfällt sie im Innern derselben in zwei Komponenten, und falls wir die Annahme machen, daß die Plattennormale hinreichend große Winkel mit den Windungsachsen des Kristalls bildet, so können die beiden Komponenten nach § 1 als linear und senkrecht zueinander polarisiert angesehen werden²⁾.

Wir führen weiter ein rechtwinkliges Rechtssystem x, y, z so ein, daß die x -Achse mit der beschleunigenden Hauptschwingungsrichtung

1) H. Brasseur, Z. Krist. 72, 159. 1930.

2) Bei einem optisch einachsigen Kristall ist dieser Polarisationszustand der beiden Wellen für jede beliebige kristallographische Orientierung der Platte streng vorhanden.

der Platte, die y -Achse mit der verzögernden Hauptschwingungsrichtung und die z -Achse mit der Plattennormale zusammenfällt; dabei soll die positive z -Achse in Richtung der fortschreitenden Welle liegen. Ist γ das Azimut der Schwingungsrichtung des Polarisators gegen die positive x -Achse, so haben wir für die Komponenten \mathfrak{U}_x und \mathfrak{U}_y der Lichtvektoramplitude \mathfrak{U} beim Auftreffen der Welle auf die Platte

$$\frac{\mathfrak{U}_y}{\mathfrak{U}_x} = \operatorname{tg} \gamma \left(-\frac{\pi}{2} \leq \gamma \leq +\frac{\pi}{2} \right). \quad (3)$$

Beim Durchschreiten der Platte werden die beiden Komponenten verschieden stark geschwächt; besitzen sie beim Austritt aus der Platte die Werte \mathfrak{U}'_x und \mathfrak{U}'_y , so ist bei den in § 1 eingeführten Bezeichnungen

$$\frac{\mathfrak{U}'_x}{\mathfrak{U}_x} = e^{-\frac{2\pi}{\lambda} n'' x' d}, \quad \frac{\mathfrak{U}'_y}{\mathfrak{U}_y} = e^{-\frac{2\pi}{\lambda} n'' x'' d} \quad (4)$$

Aus (2), (3) und (4) folgt

$$v = \operatorname{tg} \gamma \cotg \gamma', \quad (5)$$

falls

$$\frac{\mathfrak{U}'_y}{\mathfrak{U}'_x} = \operatorname{tg} \gamma' \left(-\frac{\pi}{2} \leq \gamma' \leq +\frac{\pi}{2} \right) \quad (6)$$

gesetzt wird; das Vorzeichen von γ' ist, wie aus (5) folgt, stets dasselbe wie das von γ .

Nach (5) kann das Schwächungsverhältnis v der Platte berechnet werden, falls die Winkel γ und γ' gemessen sind¹⁾.

Wir wollen nun den durch (6) definierten Winkel γ' durch die Konstanten der Schwingungsbahn der aus der Kristallplatte austretenden Welle ausdrücken. Die beiden Komponenten \mathfrak{U}'_x und \mathfrak{U}'_y besitzen bei ihrem Austritt aus der Platte die durch (4) gegebene Phasendifferenz und setzen sich zu einer im allgemeinen elliptisch polarisierten Welle zusammen. Ist bei dieser resultierenden Welle a die große und b die kleine Achse der Schwingungsellipse, φ das Azimut der großen

1) Eine direkte Messung von γ' (und damit eine Bestimmung von v bei gegebenem γ) ist bekanntlich nach (5) möglich, indem man bei der austretenden elliptisch polarisierten Welle die Phasendifferenz ϑ mittels eines Soleilschen Kompensators kompensiert und dann γ' , das sog. Azimut der wiederhergestellten linearen Polarisation, durch Nachdrehen des Analysators in der üblichen Weise bestimmt. Aber auch dann, wenn die Einstellungsgenauigkeit des Soleilschen Kompensators mittels einer Halbschattenplatte verbessert wird (G. Szivessy, Z. Instr. 46, 454, 1926), lassen sich mit dieser Methode Schwächungsverhältnisse aus hier nicht näher zu erörternden Gründen nur mit allerhöchstens 1% Genauigkeit bestimmen.

Ellipsenachse gegen die positive x -Achse $\left(-\frac{\pi}{2} \leq \varphi \leq +\frac{\pi}{2}\right)$ und ψ der die Elliptizität

$$\frac{b}{a} = \operatorname{tg} \psi \left(0 \leq \psi \leq \frac{\pi}{4}\right) \quad (7)$$

definierende sog. Elliptizitätswinkel, so besteht zwischen φ , ψ und γ' die Beziehung¹⁾

$$\cos 2\gamma' = \cos 2\varphi \cos 2\psi. \quad (8)$$

Aus (5) und (8) folgt

$$v = \operatorname{tg} \gamma \sqrt{\frac{1 + \cos 2\varphi \cos 2\psi}{1 - \cos 2\varphi \cos 2\psi}}, \quad (9)$$

wobei das Vorzeichen der Wurzel so zu wählen ist, daß v positiv wird; damit ist das Schwächungsverhältnis v durch γ , φ und ψ ausgedrückt.

Hat man γ , φ und ψ gemessen und hieraus v nach (9) berechnet, so kann auch die Berechnung der durch (1) definierten Phasendifferenz ϑ der Kristallplatte erfolgen, da für diese der Ausdruck

$$\operatorname{tg} \vartheta = \pm \frac{\operatorname{tg} 2\psi}{\sin 2\varphi} \quad (0 \leq \vartheta \leq 2\pi) \quad (10)$$

gilt¹⁾. Hierin ist bei positivem γ das obere bzw. untere Vorzeichen zu nehmen, je nachdem die aus der Kristallplatte austretende Welle links- bzw. rechtselliptisch polarisiert ist; bei negativem γ gilt das Umgekehrte.

In vielen Fällen weiß man von vornherein, daß $0 < \vartheta < \frac{\pi}{2}$ ist, und dann genügt Gleichung (10) zur Berechnung von ϑ ; andernfalls ist zur Bestimmung des Winkelquadranten noch die weitere, zwischen ϑ , φ und γ' bestehende Beziehung¹⁾

$$\cos \vartheta = \frac{\operatorname{tg} 2\psi}{\operatorname{tg} 2\gamma'}$$

heranzuziehen, aus welcher bei Berücksichtigung von (5) folgt, daß das Vorzeichen von $\cos \vartheta$ dasselbe ist wie das Vorzeichen des Produktes $\operatorname{tg} 2\varphi \operatorname{tg} \gamma (v^2 - \operatorname{tg}^2 \gamma)$.

Wir besprechen jetzt die Messung der in (9) und (10) eingehenden Größen γ , φ und ψ einzeln.

§ 3. Messung der Azimute γ und φ . Das Azimut γ kann von vornherein als gegeben betrachtet werden, da man immer in der Lage ist, der Schwingungsrichtung des Polarisators gegen die positive x -Achse ein bestimmtes Azimut von beliebiger Größe zu erteilen.

1) Vgl. z. B. G. Szivessy im Handb. d. Phys. (herausgeg. von H. Geiger und K. Scheel) 19, 948. 1928.

§ 4. Zurückführung der Messung des Elliptizitätswinkels ψ auf die Messung einer Phasendifferenz. Die Messung des Elliptizitätswinkels ψ läßt sich auf die Messung der Phasendifferenz δ der beiden Ellipsendurchmesser zurückführen, welche die Winkel zwischen den Achsen der Schwingungsellipse halbieren; sie wird mit der Halbschattenmethode durchgeführt, welche kürzlich der eine von uns zur Messung der Phasendifferenz einer schwach doppelbrechenden, nicht absorbierenden Kristallplatte angegeben hat¹⁾.

Bei dieser Methode wird die zu messende Kristallplatte so zwischen gekreuzte Polarisatoren gebracht, daß ihre Hauptschwingungsrichtungen die Winkel zwischen den Schwingungsrichtungen der Polarisatoren halbieren; liegt das Koordinatensystem wie in § 1 angegeben, so ist dann $\gamma = +\frac{\pi}{4}$ oder $-\frac{\pi}{4}$. Von der Kristallplatte wird angenommen, daß ihre Doppelbrechung schwach ist, d. h. daß ihre analog (1) definierte Phasendifferenz δ zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ liegt. Die Beleuchtung erfolgt mit parallelem, monochromatischem Lichte.

Wird nun vor den Analysator senkrecht zur auffallenden Parallelstrahlung als Halbschattenplatte eine nur das halbe Gesichtsfeld bedeckende, doppelbrechende Kristallplatte (z. B. ein dünnes Glimmerblättchen) gebracht, die in ihrer Ebene gedreht werden kann, so ist bei beliebigem Azimut der Halbschattenplatte die Intensität in den beiden Hälften des Gesichtsfeldes im allgemeinen verschieden. Genügt die als gegeben anzunehmende, zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ liegende Phasendifferenz Δ der Halbschattenplatte der Ungleichung

$$\Delta > 2\delta, \quad (13)$$

so erhält man bei einer Drehung der Halbschattenplatte um 2π der Reihe nach acht Azimute, bei welchen die Intensitäten der beiden Gesichtsfeldhälften gleich werden, d. h. Halbschatten eintritt; diese Azimute nennen wir Halbschattenazimute.

Vier dieser Halbschattenazimute, die wir als Auslöschungshalbschattenazimute bezeichnen, sind dadurch gekennzeichnet, daß bei ihnen die Hauptschwingungsrichtungen der Halbschattenplatte parallel zu den Schwingungsrichtungen der Polarisatoren liegen; sind $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ die Auslöschungshalbschattenazimute in der sich bei der Drehung ergebenden Reihenfolge, so ist

$$|\beta_1 - \beta_2| = |\beta_2 - \beta_3| = |\beta_3 - \beta_4| = |\beta_4 - \beta_1| = \frac{\pi}{2}. \quad (14)$$

1) G. Szivessy, Z. Krist. 77, 239. 1934.

Die vier anderen Halbschattenazimute $\beta'_1, \beta'_2, \beta'_3, \beta'_4$, die wir als Meßhalbschattenazimute bezeichnen, liegen paarweise in zwei nicht anstoßenden Quadranten, die durch die Auslöschungshalbschattenazimute begrenzt sind; je zwei nicht aufeinander folgende Meßhalbschattenazimute liegen um π auseinander, je zwei aufeinander folgende liegen symmetrisch zur Halbierungslinie zweier nicht anstoßenden Quadranten.

Ist β die Differenz zwischen einem Auslöschungshalbschattenazimut β_i ($i = 1, 2, 3, 4$) und dem nächst gelegenen Meßhalbschattenazimut β'_i ($i = 1, 2, 3, 4$), so gilt demnach

$$\begin{aligned} 2|\beta| &= \left| \frac{\pi}{2} - |\beta'_2 - \beta'_1| \right| = \left| \frac{\pi}{2} - |\beta'_3 - \beta'_2| \right| \\ &= \left| \frac{\pi}{2} - |\beta'_4 - \beta'_3| \right| = \left| \frac{\pi}{2} - |\beta'_1 - \beta'_4| \right|. \end{aligned} \quad (15)$$

Zur Bestimmung von $|\beta|$ reichen somit die Meßhalbschattenazimute aus, die Auslöschungshalbschattenazimute sind hierzu nicht erforderlich; bei einer vollen Drehung der Halbschattenplatte um 2π wird $|\beta|$ mit Hilfe der Meßhalbschattenazimute gemäß (15) viermal gewonnen, doch sind nur drei der so erhaltenen Werte unabhängig voneinander.

$|\beta|$ und Δ ermöglichen die Berechnung von δ mittels der Beziehung

$$\operatorname{tg} \delta = \sin 2|\beta| \operatorname{tg} \frac{\Delta}{2}; \quad (16)$$

von den sich hieraus für δ ergebenden Werten ist der zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ liegende zu nehmen.

Bei den von uns gemachten Annahmen $0 < \delta < \frac{\pi}{2}$ und $0 < \Delta < \frac{\pi}{2}$ liegt die beschleunigende Hauptschwingungsrichtung der Halbschattenplatte bei den Meßhalbschattenazimuten in denjenigen beiden nicht anstoßenden Quadranten, deren Halbierungslinie die y -Achse ist.

Die gegenseitige Lage der Halbschattenazimute ist durch Fig. 2 veranschaulicht, die sich auf den Fall $\gamma = +\frac{\pi}{4}$ bezieht. P bedeutet die Schwingungsrichtung des Polarisators, A die dazu senkrechte Schwingungsrichtung des Analysators; die stark ausgezogenen Linien sind die Lagen der beschleunigenden Hauptschwingungsrichtung der Halbschattenplatte bei den Auslöschungshalbschattenazimuten $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$, die schwach ausgezogenen die Lagen bei den Meßhalbschatten-

Da bei unserer Annahme D_1 der Durchmesser ist, zu dem die beschleunigte Lichtvektorkomponente gehört, so ist die aus der Kristallplatte austretende Welle links- bzw. rechtselliptisch polarisiert, je nachdem die große Ellipsenachse a gegen D_1 das Azimut $+\frac{\pi}{4}$ bzw. $-\frac{\pi}{4}$ besitzt; Fig. 2 bezieht sich auf den ersteren Fall.

§ 5. Messung des Elliptizitätswinkels ψ . Die Bemerkungen des letzten Paragraphen liefern nun folgende Methode zur Messung des Elliptizitätswinkels ψ bei der in § 2 angegebenen Anordnung.

Man erteilt zunächst dem Analysator nach dem in § 3 besprochenen Verfahren das Azimut α_2 und bringt dann vor den Analysator die in ihrer Ebene drehbare Halbschattenplatte, entsprechend den Angaben des vorigen Paragraphen. Die Phasendifferenz Δ der Halbschattenplatte muß nach (13) und (17) der Ungleichung

$$\Delta > 4\psi \quad (18)$$

genügen; da nun zwischen ψ , ϑ und γ' die Gleichung besteht¹⁾

$$\sin 2\psi = |\sin 2\gamma' \sin \vartheta| \quad (19)$$

und γ sich mit γ' nach (5) im gleichen Sinne ändert, so ist man bei gegebenem Δ grundsätzlich stets in der Lage, durch geeignete Wahl von γ der Ungleichung (18) zu entsprechen.

Wird nun die Halbschattenplatte in ihrer Ebene gedreht, so erhält man nach § 4 bei einer Drehung um 2π sowohl die vier Auslöschungshalbschattenazimute $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$, als auch die vier Meßhalbschattenazimute $\beta'_1, \beta'_2, \beta'_3, \beta'_4$. Erstere sind dadurch gekennzeichnet, daß bei ihnen die Hauptschwingungsrichtungen der Halbschattenplatte parallel zu den Achsen der zu messenden Schwingungsellipse liegen; sie sind jedoch zur Bestimmung von ψ nicht erforderlich, vielmehr genügen hierzu die Meßhalbschattenazimute, die den Winkel $|\beta|$ gemäß (15) liefern. Der gesuchte Elliptizitätswinkel ψ berechnet sich dann nach (16) und (17) mittels der Gleichung

$$\operatorname{tg} 2\psi = \sin 2|\beta| \operatorname{tg} \frac{\Delta}{2}; \quad (20)$$

von den hieraus für 2ψ sich ergebenden Werten ist der zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ liegende zu nehmen.

§ 6. Berechnung des Schwächungsverhältnisses v und der Phasendifferenz ϑ . Aus dem bekannten Azimut γ , dem gemäß (12) bestimmten

1) Vgl. die Angabe S. 173, Fußnote.

Azimet φ und dem nach (20) ermittelten Elliptizitätswinkel ψ berechnet sich das Schwächungsverhältnis v gemäß (9); hierbei braucht man offenbar nicht zu wissen, ob die aus der Kristallplatte austretende Welle links- oder rechtselliptisch polarisiert ist.

Dagegen ist diese Kenntnis im allgemeinen nötig, wenn außer dem Schwächungsverhältnis auch noch die Phasendifferenz θ der Kristallplatte mit Hilfe von (10) ermittelt werden soll. Bezeichnen wir von den beiden Ellipsendurchmessern, welche die Winkel zwischen den Ellipsenachsen halbieren, den zur beschleunigenden Komponente gehörenden wieder mit D_1 und nennen ε sein Azimet gegen die positive x -Achse, so haben wir nach dem in § 4 Gesagten links- bzw. rechtselliptische Polarisation, je nachdem $\varphi - \varepsilon = +\frac{\pi}{4}$ bzw. $-\frac{\pi}{4}$ ist. Welcher der beiden Ellipsendurchmesser D_1 ist, läßt sich aber angeben, wenn die Lage der beschleunigenden Hauptschwingungsrichtung in der Halbschattenplatte bekannt ist; denn aus den Ausführungen des § 4 folgt, daß D_1 senkrecht zur Halbierungslinie der beiden nicht anstoßenden, von den Auslöschungshalbschattenazimuten begrenzten Quadranten liegt, in welchen sich die beschleunigende Hauptschwingungsrichtung der Halbschattenplatte bei den Meßhalbschattenazimuten befindet.

§ 7. Meßverfahren. Wir wenden uns jetzt den Einzelheiten des Meßverfahrens zu, dessen Grundlage die bisherigen Betrachtungen bilden.

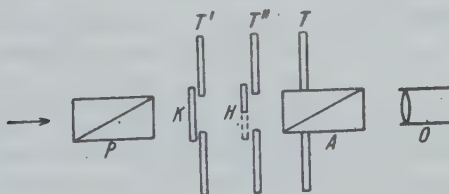


Fig. 3. Versuchsanordnung bei der Messung des Schwächungsverhältnisses.

Die Anordnung wird schematisch durch Fig. 3 veranschaulicht und besteht aus einem Polarisator P und einem drehbaren, an einem Teilkreis T befestigten Analysator A ; die zu messende, schwach absorbierende Kristallplatte K sitzt an einem Teilkreis T' zwischen Polarisator und Analysator. Unmittelbar vor dem Analysator befindet sich ein weiterer Teilkreis T'' , der die Halbschattenvorrichtung H (Soleilsche Doppelplatte [§ 3] bzw. Halbschattenplatte [§ 4]) trägt. Die Befestigung der Platten K und H ist derart, daß sie beliebig in den Strahlengang gebracht oder aus ihm entfernt werden können. Die Beleuchtung erfolgt

mit parallelem, monochromatischem Lichte, das in Richtung des Pfeiles senkrecht auf die Platten K und H fällt; mit dem Okular O wird scharf auf die Trennungslinie von H eingestellt.

Bevor sich die Platten K und H im Strahlengang befinden, werden die Schwingungsrichtungen der Polarisatoren durch Drehen des Analysators gekreuzt; bei dieser Stellung des Analysators, die dem Azimut α_1 entspricht, sei die am Teilkreis T abgelesene Zahl τ_1 .

Man bringt jetzt die zu messende, schwach absorbierende Kristallplatte K in den Strahlengang und sucht die Auslöschungsstellung auf, bei der ihre beschleunigende Hauptschwingungsrichtung parallel zur Schwingungsrichtung des Polarisators liegt¹⁾. Von dieser Auslöschungsstellung ausgehend, erteilt man dem Teilkreis T' der Platte eine kleine Drehung um den Winkel $|\gamma|$ im positiven bzw. negativen Sinne; das Azimut γ der Schwingungsrichtung des Polarisators, bezogen auf die positive x -Achse, ist dann negativ bzw. positiv.

Zur Messung des Azimuts φ (vgl. § 3) wird nun die Soleilsche Doppelplatte H (bei beliebiger Stellung des sie tragenden Teilkreises T'') in den Strahlengang eingeführt; ihre Dicke wird so bemessen, daß der Drehungswinkel in jeder ihrer beiden Hälften für den mittleren sichtbaren Spektralbereich etwa 2° , der sog. Halbschattenwinkel somit etwa 4° beträgt²⁾. Beim Anvisieren ihrer Trennungslinie mittels des Okulars O erscheinen die beiden Hälften des Gesichtsfeldes im allgemeinen verschieden dunkel; man erteilt dem Analysator eine kleine Drehung, bis Halbschatten erzielt ist³⁾. Ist bei dieser Halbschattenstellung τ_2

1) Welche der beiden Hauptschwingungsrichtungen der Platte die beschleunigende ist, läßt sich stets leicht ermitteln, indem man bei beliebiger Stellung der zwischen den gekreuzten Polarisatoren befindlichen Platte die entstandene Aufhellung durch einen in den Strahlengang gebrachten, schwach gepreßten Glasstreifen in etwa kompensiert; die Druckrichtung im Glasstreifen liegt dann parallel zur beschleunigenden Hauptschwingungsrichtung der Platte.

2) Solche dünne Soleilsche Doppelplatten können von der Firma Dr. Steeg und Reuter in Bad Homburg (unter der Bezeichnung „Nakamura-Platten“) bezogen werden.

3) Die Empfindlichkeit der Halbschatteneinstellung wird um so größer, je kleiner der Elliptizitätswinkel ψ der aus der Kristallplatte K austretenden Welle ist; da nun nach Gleichung (19) und der anschließenden Bemerkung ψ sich im selben Sinne wie $|\gamma|$ ändert, falls $|\gamma|$ zwischen 0 und 45° bleibt, so ist man immer in der Lage, durch einen hinreichend kleinen Winkel $|\gamma|$ eine genügend scharfe Halbschatteneinstellung zu erzielen. Natürlich muß $|\gamma|$ immerhin so groß gewählt werden, daß der Ablesefehler bei der Messung von γ hinreichend klein wird. Bei genügend kleiner Phasendifferenz θ der Kristallplatte K macht man am bequemsten $\gamma = \pm 45^\circ$, weil dann $\operatorname{tg} \gamma = \pm 1$ und dadurch (9) vereinfacht wird.

die Ablesung am Analysatorteilkreis T , so entspricht τ_2 dem Azimut α_2 , und falls wir annehmen, daß der Teilkreis im Sinne positiver Drehung wachsend beziffert ist, so haben wir

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \tau_1 - \tau_2;$$

für das gesuchte Azimut φ folgt daher nach (12)

$$\varphi = \gamma - (\tau_1 - \tau_2).$$

Zur Messung des Elliptizitätswinkels ψ (vgl. § 5) wird die Soleilsche Doppelplatte aus dem Strahlengang entfernt und durch die in § 4 besprochene Halbschattenplatte ersetzt; in Fig. 3 bedeutet also jetzt H eine dünne, nur das halbe Gesichtsfeld bedeckende Glimmerplatte, auf deren Trennungslinie mit dem Okular O scharf eingestellt wird und deren zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ liegende Phasendifferenz Δ als bekannt anzunehmen ist. Δ muß so groß sein, daß der Bedingung (18) genügt wird, was nach den Ausführungen des § 5 durch hinreichend kleines $|\gamma|$ stets erzielt werden kann. Bezüglich der zu wählenden Größe von Δ bemerken wir, daß eine Halbschattenplatte von der Phasendifferenz $\Delta = 0,1 \cdot 2\pi$ im allgemeinen ausreicht, um Elliptizitätswinkel ψ zu messen, die zwischen etwa $1 \cdot 10^{-2} \cdot 2\pi$ bis $1 \cdot 10^{-3} \cdot 2\pi$ liegen. Zur Messung sehr kleiner Winkel ψ muß Δ aus meßtechnischen Gründen entsprechend kleiner sein; ist $\Delta = 1 \cdot 10^{-2} \cdot 2\pi$, so liegt der Meßbereich für ψ etwa zwischen $1 \cdot 10^{-3} \cdot 2\pi$ und $1 \cdot 10^{-4} \cdot 2\pi$. Es macht keine Schwierigkeiten, sich aus Glimmer eine Halbschattenplatte herzustellen, die diesen Anforderungen genügt¹⁾. Mit einiger Übung ist man auch in der Lage, Halbschattenplatten abzuspalten, bei welchen Δ noch kleiner (etwa $5 \cdot 10^{-3} \cdot 2\pi$) ist; in diesem Falle können dann Elliptizitätswinkel von der Größe $\psi = 1 \cdot 10^{-4} \cdot 2\pi$ bis $2 \cdot 10^{-5} \cdot 2\pi$ unter günstigen Bedingungen noch gemessen werden. Über die Messung von Δ verweisen wir auf die erwähnte Abhandlung des einen von uns²⁾.

Wird jetzt der Halbschattenplattenteilkreis T'' gedreht, so erhält man der Reihe nach die den acht Halbschattenazimuten entsprechenden Halbschatteneinstellungen. Wir bezeichnen die zu den Auslöschungshalbschattenazimuten gehörenden Teilkreisablesungen in der durch die Beobachtung gelieferten Reihenfolge mit t_1, t_2, t_3, t_4 , die zu den Meßhalbschattenazimuten gehörenden Teilkreisablesungen mit t'_1, t'_2, t'_3, t'_4 ; die gegenseitige Lage dieser Teilkreisablesungen ist in Fig. 2 angegeben. Die Teilkreisablesungen t_1, t_2, t_3, t_4 sind aus den gewonnenen acht Ab-

1) Vgl. z. B. C. Bergholm, Ann. Phys. (4) 44, 1053. 1914.

2) Vgl. S. 175, Fußnote.

lesungen leicht auszusondern, da sie nach (14) innerhalb der Beobachtungsfehler den Bedingungen

$$|t_1 - t_2| = |t_2 - t_3| = |t_3 - t_4| = |t_4 - t_1| = 90^\circ$$

genügen müssen. Die vier übrigen, zu den Meßhalbschattenazimuten gehörenden Teilkreisablesungen t'_1, t'_2, t'_3, t'_4 liefern den Winkel $|\beta|$ viermal, und zwar ist nach (15)

$$2|\beta| = |90^\circ - |t'_2 - t'_1|| = |90^\circ - |t'_3 - t'_2|| = |90^\circ - |t'_4 - t'_3|| \\ = |90^\circ - |t'_1 - t'_4||, \quad (24)$$

wobei jedoch von den vier so gewonnenen Werten nur drei unabhängig voneinander sind.

Aus der bekannten Phasendifferenz Δ und dem gemäß (24) bestimmten Winkel $|\beta|$ berechnet sich der Elliptizitätswinkel ψ mittels (20).

Die so ermittelten Werte γ, φ und ψ liefern, in (9) eingesetzt, das gesuchte Schwächungsverhältnis v .

Soll auch die Berechnung der Phasendifferenz ϑ der schwach absorbierenden Kristallplatte ausgeführt werden, so erfolgt diese nach (10). Wenn man nicht von vornherein weiß, daß ϑ zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ liegt, muß noch festgestellt werden, ob die aus der Kristallplatte austretende Welle links- oder rechtselliptisch polarisiert ist; diese Feststellung kann nach den Angaben des § 6 erfolgen, falls man die Lage der beschleunigenden Hauptschwingungsrichtung in der Halbschattenplatte kennt, andernfalls läßt sie sich, wie man ohne weiteres einsieht, auch durch Kompensation mittels eines schwach gepreßten Glasstreifens¹⁾ ausführen.

Was die Genauigkeit unserer Methode betrifft, so liegt der Fehler bei der Bestimmung des Schwächungsverhältnisses v unter günstigen Bedingungen zwischen 0,2% und 0,3%; sie ist somit der gebräuchlichen Methode des Soleil'schen Kompensators²⁾ beträchtlich überlegen. Der Fehler bei der Ermittlung der Phasendifferenz ϑ ist von derselben Größenordnung.

Auch an dieser Stelle gestatten wir uns, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, sowie der Helmholtzgesellschaft für die uns zur Verfügung gestellten Mittel unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

Bonn, September 1934.

Eingegangen am 9. Sept. 1934.

1) Vgl. die Bemerkung S. 180, Fußnote 1.

2) Vgl. die Bemerkung S. 172, Fußnote.

Die Optik der Edelopale.

Von

Ernst Baier, Berlin-Charlottenburg.

(Mit 19 Textfiguren und 6 Figuren auf 1 Tafel.)

Inhalt.

Einleitung	183
1. Die homogenen Leuchtkörner	184
2. Methodisches	185
3. Beschreibung der Erscheinung.	187
4. Die verschiedenen Reflektogrammtypen	189
5. Großzwillinge	196
6. Allgemeines zur Physik der Farbreflexe	198
7. Das Vermessen der Lamellenabstände	199
8. Allgemeines zur kristallographischen Erklärung	201
9. Über regelmäßige Lamellensysteme	202
10. Kristallographische Probleme spezieller Art.	204
11. Physikalische Probleme spezieller Art	205
12. Über Zwillingslamellen nach der Basis beim Calcit	211
13. Zur Erklärung des Basisreflexes	213
14. Über die substantielle Natur der Kristallrelikte im Opal	214
Zusammenfassung	215
Anhang. Kurze Beschreibung der untersuchten Vorkommen	216

Einleitung.

Wohl ganz allgemein und bis in die allerletzte Zeit wurde das merkwürdige Farbenspiel des Edelopals auf feine, unregelmäßige Sprünge im Kieselsäure-Gel zurückgeführt¹⁾. Durch das Mitwirken von Farben trüber Medien versuchte man sich den doch immerhin recht besonderen Eindruck dieser »Newtonschen Farben« zu erklären.

Schon beim oberflächlichen Betrachten ließ mich Intensität und Reinheit der Farben, die große Ausdehnung einheitlich gefärbter Partien und anderes an der Richtigkeit dieser Erklärung zweifeln. Ursprünglich wurden die Untersuchungen also angestellt, um eine ausreichende Er-

1) Siehe hier z. B. G. Tschermak, Tschermak Mitt. 21, 89. 1902; Niggli, Lehrbuch I, S. 689. 1924; Rosenbusch-Mügge, Mikr. Physiogr. I, 2; S. 206. 1927; Bauer-Schlossmacher, Edelsteinkunde S. 277. 1929, bei dem Kapitel Opal dieses Werkes sind aber die Ergebnisse vorliegender Untersuchung ausführlich berücksichtigt worden.

klärung für das Zustandekommen der Opalfarben zu finden. Sie ergaben, daß Relikte irgendwelcher Art von feinlamellierten Kristallen in der Opalgallerte die Träger des Farbenspiels sind. Damit sind nun die Opalfarben als Lamellarfarben erklärt und gekennzeichnet¹⁾.

Da man nun bei der großen spektralen Reinheit der Farben mit einer sehr regelmäßigen Folge von Lamellen rechnen muß, so durfte ich hoffen, durch eine eingehende Untersuchung auch einen tieferen Einblick in auf andere Weise vielleicht nicht erschließbare Aufbauverhältnisse der zugrunde liegenden Kristallmaterie zu bekommen. Diese Erweiterung der Problemstellung scheint mir die zur Untersuchung aufgewandte Zeit und die hier gewählte Breite der Darstellung zu rechtfertigen.

1. Die homogenen Leuchtkörner.

Untersucht wurden Edelopale fast aller bekannten Vorkommen: Ungarn, White Cliffs, Bulla Creek, Mexiko, Honduras. Im allgemeinen sind die Strukturen der einzelnen Vorkommen zwar verschieden, in einigen Punkten aber herrscht völlige Übereinstimmung. Immer geht die Lichterscheinung aus von einzelnen wohlbegrenzten Flecken (Fig. 20—23). Diese verhalten sich hinsichtlich der Farbe des Lichtes, das sie gerade aussenden, im großen und ganzen homogen. Insbesondere im Verlauf des Dünnschleifens machen diese Farbträger durchaus den Eindruck von dreidimensionalen Gebilden, d. h. von Körnern oder Gängchen und nicht den von Flächen.

Diese Leuchtkörner zeigen nun in den allermeisten Fällen eine sehr gleichmäßige Streifung (Fig. 21, 24), auf diese wurde schon sehr frühzeitig hingewiesen²⁾. Bei dem Vermessen mit dem *U*-Tisch sieht man deutlich, daß es sich um eine Lamellierung handelt.

Oberstes Gesetz bei der Untersuchung ist nun, daß man jedes Leuchtkorn für sich vornimmt, d. h., daß man den Bereich, über den die Erscheinung homogen bleibt, nicht überschreitet. Die einzelnen Leuchtkörner sind nebeneinander gebettet wie die Quarzkörner im Sandstein (Fig. 20, 21) und haben, wie wir sehen werden, im allgemeinen nichts miteinander zu tun.

Das Einzelkorn leuchtet nun bei parallel einfallendem Licht durchaus nicht in jeder Stellung, sondern nur in einigen wenigen ausgezeichneten Lagen, und zwar farbig. Bei der Untersuchung im Spektroskop

1) Siehe auch E. Baier, Autoref., Fortschr. Min. 15, 284—283. 1931.

2) H. Behrens, Ber. Wien. Akad. 64, 536. 1871; Gürich, N. Jb. Min. 14, 477. 1901.

sieht man, daß es sich um spektral ziemlich reines Licht handelt. Bei den meisten Vorkommen sieht man bei festgehaltenen Reflexionsbedingungen nur eine recht schmale Linie im Spektrum. Schon 1873 hat Behrens das Opallicht spektroskopisch untersucht¹⁾, nicht nur das reflektierte, sondern auch das durchfallende. Da er aber den Fehler macht, nicht beim Einzelkorn zu bleiben, so findet er verschiedene schmale Linien²⁾, die er direkt mit den Absorptions- und Emissionsspektren von Gasen vergleicht. Daß er bei seinen Arbeiten mit Aggregaten keine klaren Winkelbeziehungen bekommt, ist begreiflich.

Ich versuchte nun, nicht nur die Abhängigkeit der Farben des Einzelkornes von dem Einfallswinkel des Lichtes festzustellen, sondern vor allem auch (bei unverändertem Einfallswinkel) die Winkelbeziehungen zwischen den verschiedenen Reflexionslagen eines Kornes untereinander und zu der oben erwähnten Lamellierung.

2. Methodisches.

Sehr bald sah ich, daß für diese Winkelmessungen der Universal-drehtisch ein geeigneteres Instrument ist als das Goniometer.

Die größten Schwierigkeiten hatte ich am Anfang, weil ich zu komplizierte, bunte Kornaggregationen mit innigster Durchwachsung der Körner im Anschliff untersuchte. Gerade solche Stücke geben zwar verlockend schöne Bilder und gewähren den tiefsten Einblick in den Lamellierungszustand und die merkwürdig zwillingsartige Durchwachsung der verschiedenen Körner. Aber zur Vermessung sind sie sehr ungeeignet.

Die ersten brauchbaren Resultate bekam ich mit Dünnschliffen, und zwar mit solchen von ungarischen Opalen, die nur wenige kleine Leuchtflecken besaßen. Hier ist meist jedes einzelne Leuchtkorn für sich von Opalmutter umschlossen, und es besteht keine Gefahr, beim Vermessen durch die Reflexe der Nachbarkörner irregeleitet zu werden.

Um Mißverständnisse auszuschließen, möchte ich kurz die Anordnung bei der Untersuchung beschreiben (Fig. 1 u. 2). Alle wesentlichen Untersuchungen wurden mit auffallendem Licht gemacht. Wenn mit schief einfallendem Lichte gearbeitet wurde, so kam ein gewöhnliches Segment von $n = 1,51$ zur Anwendung. Um den Einfallswinkel des Lichtes rasch und stetig ändern und ablesen zu können, wurde eine einfache Beleuchtungseinrichtung gebaut. Anordnung und Anwendung sieht man leicht aus Fig. 1.

Beim senkrechten Einfall des Lichtes (Opakilluminator) störte der Reflex am Segment. In diesem Falle wurde mit Immersion gearbeitet. Die zu untersuchenden

1) H. Behrens, Über das Spektrum des Edelopals. N. Jb. Min. 1873, 920 bis 931. 2) Die Erklärung, warum er einige wenige schmale Linien auch bei beliebig vielen Körnern bekommt, ergibt sich aus dem Folgenden von selbst.

Stücke lagen in einer kleinen zylindrischen Wanne, die durch einen beweglichen mit Glycerin gefüllten Gummischlauch mit dem Objektiv verbunden war.

Die Leuchtlagen wurden nun durch Drehen des Tisches zuerst im mikroskopischen Gegenstandsbild möglichst genau eingestellt. Dann wurde unter Einschaltung der Bertrandlinse das Lichtmaximum ins Fadenkreuz gebracht. Auf diese

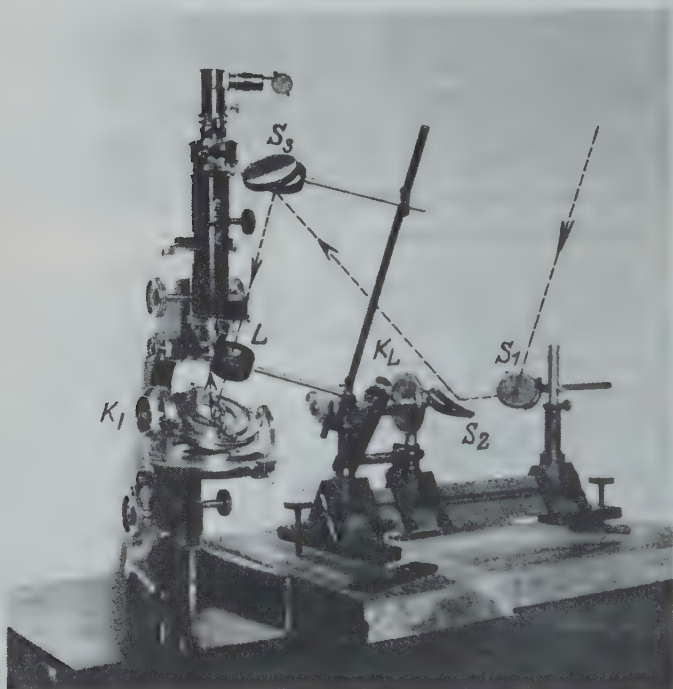


Fig. 1. U-Tischmikroskop mit Beleuchtungseinrichtung und Aufsatzspektroskop. S_1, S_2, S_3 sind Planspiegel. S_1 (feststehend) wirft das Licht in die Richtung der Achse A_4 und auf S_2 , S_2 (drehbar mit K_L auf A_4) wirft das Licht auf S_3 , S_3 mit Punktblende (fest auf dem um A_4 drehbaren Schwenkarme, Ablesung K_L) beleuchtet das Objekt (der Lichtstrahl S_3 — Objekt steht senkrecht auf A_4). K_T = Teilkreis für die Ablesung der Tischstellung bei Drehung um die Achse A_4 . K_L = Teilkreis für die Ablesung des Einfallswinkels des Lichts.

Weise wurde die Einstellung recht genau, obwohl das einfallende Licht nur mit mäßiger Genauigkeit parallel zu bekommen war. Bei manchen Vorkommen waren allerdings die Leuchtkörner stark undulös. In diesem Falle ist ein Einstellen in der Brennebene des Objektivs natürlich unmöglich. Man muß das Korn selbst abbilden und eine ganz bestimmte Stelle desselben für sich untersuchen.

Im allgemeinen wurde nun das ganze Korn mit gleichbleibendem Einfallswinkel durchgemessen. Dabei wurde bei der Ablesung so vorgegangen, daß der Nullpunkt des A_4 -Teilkreises¹⁾ (K_T) jeweils um die Hälfte des Einfallswinkels zum einfallenden Licht hin gegen die normale Nullpunktslage (Tischnormale parallel Tubusachse) verschoben wurde. Das heißt die Leuchterscheinung wurde so behandelt, als ob sie durch Reflexion an einer Fläche zustande käme. Als Nullpunkt wird dann also die Reflexionslage des Tisches angenommen (Fig. 2). Diese Nullpunktverlegung wird erst dort von Bedeutung, wo es sich um Beziehungen zwischen morphologischen Elementen (Lamellierung) und Leuchtpolen oder um Beziehung zwischen Messungen mit verschiedenem Einfallswinkel handelt. Für gewöhnlich wurde mit weißem Lichte gearbeitet. Einige besonders geeignete Stücke wurden mit der Quecksilberdampfampe untersucht, um eine Unterlage zur Berechnung der Lamellenabstände zu gewinnen (siehe Abschnitt 7).

Die gefundenen Leuchtpollagen wurden mit möglichst genauer Kennzeichnung der Farbe in eine stereographische Kugelprojektion eingetragen.

3. Beschreibung der Erscheinung.

Alle Vorkommen zeigen in allen vermessenen Leuchtkorn-Individuen eine hexagyrische oder hexagyroidische Anordnung der Leuchtpole. Wohl am häufigsten findet man einen einfachen sechszähligen Stern (Fig. 3—6). Die farbigen Reflexe liegen in der Projektion auf drei Zonen, deren Achsen in einer Ebene liegen und jeweils Winkel von 60° miteinander bilden. Ein Reflex ist allen drei Zonen gemeinsam, der Polreflex (P). Dieser Pol der Gesamtanlage ist zugleich auch der Pol der schon erwähnten fast stets gut vermeßbaren Lamellenflächen. Wir

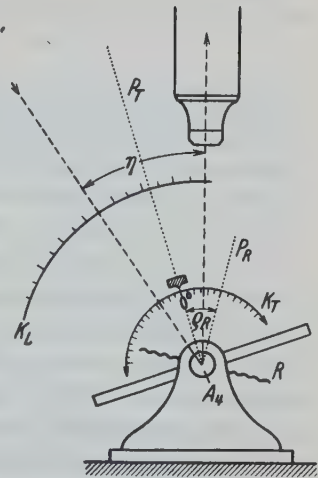


Fig. 2. Orientierungsskizze über die Nullpunktslage bei der Ablesung. P_T = Drehtischnormale, A_4 = A_4 -Achse des Drehtisches, K_T siehe Fig. 1, K_L siehe Fig. 1. R = reflektierende Fläche.

1) Über die Bezeichnung der U -Tischachsen siehe M. Berek, Mikroskopische Mineralbestimmung mit Hilfe der Universaldrehtischmethoden. Berlin 1924.

haben also eine Art von hexagonaler Anordnung, bei der die Lamellenebene als Basis fungiert.

Bei den ersten Messungen wirkte es beunruhigend, daß nie Lagen mit ausstechendem Polreflex gefunden wurden. Bei der isolierten Lage des Polreflexes im Reflektogramm ist es aber begreiflich, daß Körner mit Äquatorlage bei der Auswahl bevorzugt werden, denn ein Opalkorn gibt sich ja eigentlich nur im Leuchten als solches zu erkennen. Bei planmäßigem Absuchen aller Opalsubstanz eines Schliffes wurden dann sofort auch Pol- und polnahe Lagen gefunden.

Immer hat der Äquatorreflex (L) das langwelligste Licht. In dieser Stellung zeigt das Korn die Lamellenstreifung natürlich am schönsten. Übrigens fehlen am Äquator selbst oft ausgesprochene Reflexe, aber fast immer sieht man die Lamellen in zartem Schimmer. Der Pol leuchtet hingegen in allen Fällen stets in vollstem Glanze, oft etwas wellig nach Art eines starkpolierten aber etwas unebenen Bleches. Leicht kann man den Pol an seinem Glanze von allen übrigen Reflexen unterscheiden. Wichtig ist, daß die Farbe des Pollichts stets ein wenig kurzwelliger ist als die der Äquatorreflexe; diese Abhängigkeit gilt für alle Reflektogramme, ist also ganz unabhängig von ihrer speziellen Eigenart (s. Reflektogramme, Fig. 3—13).

Bei gut ausgebildeten, nicht undulösen Körnern sind die einzelnen Reflexe auf einen Grad genau einzustellen.

Nun sind bei manchen Vorkommen die einzelnen Reflexe einer Zone nicht gänzlich isoliert voneinander, sondern durch ein mehr oder weniger starkes kontinuierliches Spektrum verbunden. In extremen, aber gar nicht seltenen Fällen treten die Einzelreflexe völlig zurück; es bleiben nur noch kontinuierliche Spektren. Über die außerordentlich wichtigen Lagebeziehungen zwischen Einzelreflexen und kontinuierlichen Spektren siehe im nächsten Abschnitt bei der Beschreibung der einzelnen Reflektogrammtypen.

Die Farbe von Reflexen entsprechender Lage kann bei Opalen verschiedener Vorkommen sehr verschieden sein (bei gleichem Einfallswinkel), oft wechselt sie sogar merklich bei den Körnern eines Stückes. Zwischen den Reflexen eines und desselben Kornes bestehen aber hinsichtlich der Farbe klare einfache Gesetzmäßigkeiten, die sich meist durch einfache Farbfolgen kurzwellig-langwellig ausdrücken (auch hier siehe alles Weitere im Abschnitt 4).

Übrigens ist auch die spektrale Reinheit bei verschiedenen Vorkommen sehr verschieden. Sie wurde stets mit dem Spektroskop überprüft. Natürlich ist hierzu das Ausblenden eines möglichst homogenen (nicht undulösen) Kornes und das Arbeiten mit ganz parallelem Lichte

notwendig. Dann aber ist die spektrale Reinheit bei vielen Vorkommen recht beträchtlich. Siehe hier auch die schon S. 185 erwähnten Untersuchungen von Behrens.

Bei durchfallendem Licht gibt der Opal eine zu der reflektierten komplementäre Farbe, allerdings bei starker Überdeckung durch Weiß. Bei gekreuzten Nikols ist in durchfallendem Licht im allgemeinen keine oder aber doch nur eine schwache Aufhellung der Körner festzustellen (siehe hier Abschn. 14).

Bei Änderung des Einfallswinkels verschiebt sich nun die Farbe der Reflexe, und zwar ins Kurzwellige beim Vergrößern des Einfallswinkels. Im nächsten Abschnitt soll dies an einem Beispiel im einzelnen gezeigt werden (Reflektogrammtyp 4, Fig. 9 u. 10).

Charakteristisch ist, daß sich die Farbsignale ganz so verhalten, als kämen sie durch Reflexion zustande, an einer Fläche, deren Lot den Winkel zwischen Einfallsrichtung und Tubus halbiert. Dreht man den Opal in Glanzstellung um dieses Lot, so ändert sich nichts, der Effekt ist also unabhängig vom Azimut der Flächenlage.

Das farbige Licht ist nur bei großen Einfallswinkeln merklich polarisiert und in dem Sinne einer Reflexion an einer Fläche der beschriebenen Lage.

Die Lamellierung der Opale ist in der Äquatorlage fast stets deutlich zu sehen, in vielen Fällen mit bloßem Auge, manchmal sind die Lamellen stark verbogen. Außer dieser Lamellierung zeigen viele Vorkommen sich durchkreuzende, ebenfalls sehr regelmäßige Ebenensysteme, die wie Spaltbarkeiten aussehen und sich recht gut vermessen lassen. Sie sind besonders deutlich in den zur Basis parallelen Anschnitten zu verfolgen, hier sieht man stets drei Systeme, die sich mit 60° durchkreuzen (Fig. 22, Tafel). Im nächsten Abschnitt werden die bei den verschiedenen Vorkommen gefundenen Lagebeziehungen eingehend beschrieben.

4. Die verschiedenen Reflektogrammtypen.

Es sei hier noch einmal daran erinnert, daß jede einzelne unserer Reflexprojektionen nach der Art ihrer Ermittlung nichts anderes darstellt als ein stereographisches Abbild der Gesamtreflexionswirkung eines Einzelkorns auf eine dieses konzentrisch umgebende Halbkugel, und zwar bei Beleuchtung mit einem Strahl parallelen Lichts (Reflektogramm).

Die Bedeutung der Sigel bei sämtlichen Reflektogrammen.

- ▲ v, bv, b = violett, blauviolett, blau.
- bg, gr, gg = blaugrün, grün, grüngelb.
- gg, g, og, o = gelbgrün, gelb, orange gelb, orange.
- or, ro, r = orangerot, rotorange, rot.

- $\star \quad \star$ = »Pol«-Reflex.
 $\dots\dots\dots$ = kontinuierliches Spektrum.
 $|||||$ = gestreifter Schimmer oder Reflex.
 $\times Sp$ = Pol der Sp -Flächen.
 $-----$ = Austrichbögen der Sp -Flächen auf der Kugel.

Einfach hexagyrischer Typ.

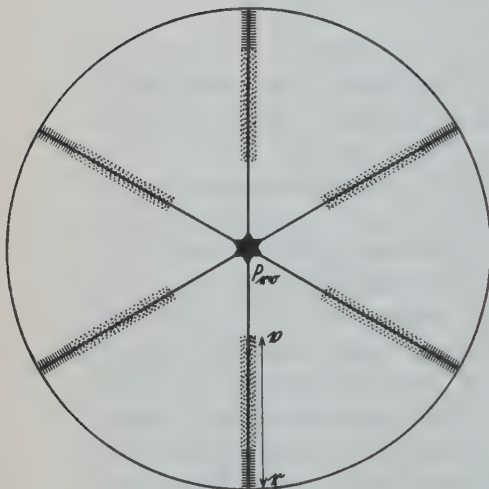


Fig. 3.

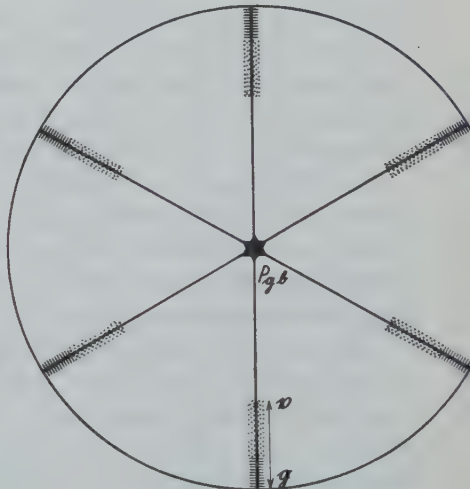


Fig. 4.

Fig. 3. Reflektogramm, bunter Opal, Ungarn. Einfach hexagyrischer Typ, kontinuierliche Spektren von violett $\rho = 41^\circ$ bis rot Äquator. Pol rotorange. Aufgenommen mit $\eta/2 = 15^\circ$.

Fig. 4. Reflektogramm, »schwarzer« Opal, Australien. Einfach hexagyrischer Typ, kontinuierliche Spektren von violett $\rho = 65^\circ$ bis grün Äquator. Pol grünblau. Aufgenommen mit $\eta/2 = 15^\circ$.

a) Projektion Fig. 3 u. 4. Ohne ausgeprägte Einzelreflexe vom Polreflex abgesehen, der nie fehlt. Wie in allen folgenden Fällen gibt die Projektion nur die Hälfte der Erscheinung, die andere Hälfte liegt in vorliegendem Falle symmetrisch zur Projektionsebene auf der anderen nicht abgebildeten Hälfte der Kugelprojektion.

Die Zonen sind realisiert durch kontinuierliche Spektren. Diese beginnen mit Violett 35° — 45° vom Pol entfernt. Je näher am Pol die Spektren beginnen, um so langwelligeres Licht wird am Äquator erreicht.

b) Projektion Fig. 5 u. 6. Mit ausgeprägten Einzelreflexen. An einzelnen diskreten Stellen der Spektren ist die Intensität besonders stark. Die kontinuierlichen Spektren können dabei zurücktreten oder auch ganz wegfallen. Die Projektionsebene ist Spiegelebene.

Es interessiert vor allem die Lage der Reflexionspole auf den Zonenbögen. Diese ist nun nicht in allgemeingültigen Werten festzulegen. Zwar unterliegt sie

stets genau den Symmetriebedingungen des Gesamtplans, im übrigen variiert sie aber ziemlich stark, nicht nur bei verschiedenen Vorkommen, sondern manchmal sogar bei den Körnern ein und desselben Stückes.

Immerhin kann man deutlich eine gewisse Bevorzugung bestimmter Lagen feststellen. Ganz allgemein finden wir bei diesem — weitaus häufigsten — Typ nur drei ausgesprochene Reflexe zwischen Pol und Äquator. Besonders häufig liegen sie bei $\varrho = 48^\circ$, $\varrho = 55^\circ$ und $\varrho = 78^\circ$. ϱ ist hier die Winkelentfernung vom Polreflex (P) des Reflektogramms.

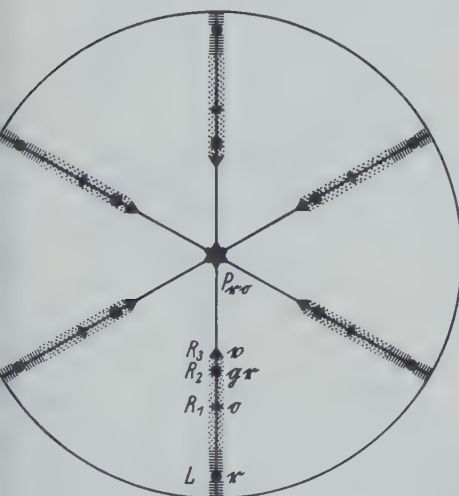


Fig. 5.

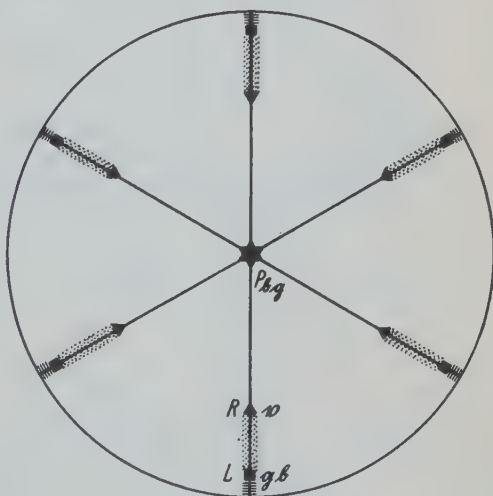


Fig. 6.

Fig. 5. Reflektogramm, bunter Opal, Ungarn. Einfach hexagyrischer Typ, Einzelreflexe verbunden durch schwache kontinuierliche Spektren. R_3 violett $\varrho = 43^\circ$, R_2 grün $\varrho = 50^\circ$, R_1 orange $\varrho = 64^\circ$, L (Äquatornähe $\varrho = 85^\circ$) tiefrot, Pol rot-orange. Aufgenommen mit $\eta/2 = 15^\circ$.

Fig. 6. Reflektogramm, Bulla Creek, dunkles Korn. Einfach hexagyrischer Typ. Einzelreflexe verbunden durch starke kontinuierliche Spektren. R_1 violett $\varrho = 66^\circ$, L (Äquator) grünblau, P = Pol blaugrün. Aufgenommen $\eta/2 = 15^\circ$.

Die Farben, in der die Einzelreflexe leuchten, richten sich nun durchgehend nach deren Lage auf den schwachen kontinuierlichen Spektren und selbst in den Fällen, in denen dieses wegfällt, herrschen mindestens in der Farbfolge die gleichen Verhältnisse. Vergleiche hier auch die Figuren 3 u. 4 mit den Fig. mit Einzelreflexen 5 u. 6.

Einfach hexagyroidischer Typ.

Bei einem ungarischen Opal fand ich, daß der Einzellamelle eine hexagyroidische Anordnung zukommt. Es handelt sich um das in Fig. 24 gezeigte Korn. Die Lamellierung ist so breit, daß sie in günstiger Stellung mit dem bloßen Auge deutlich zu sehen ist. Unter dem Mikroskop ist eine getrennte Vermessung der einzelnen Lamellensysteme leicht möglich. Das eine System wurde mit α , das andere mit β

bezeichnet. Ich mache hier auf die deutlich sichtbaren einspringenden Winkel an der Begrenzung des Kornes aufmerksam. Aus der Projektion (Fig. 7) geht die Zugehörigkeit der Reflexe zu den einzelnen Lamellen deutlich hervor. Sobald eine getrennte Vermeßbarkeit nicht mehr möglich ist, wie bei den feinerlamellaren Nachbarkörnern, bekommt man sofort eine genau hexagyrische Anordnung, da sich die beiden Systeme offenbar im Verhältnis 1 : 1 durchdringen. Es ist also damit zu rechnen, daß auch die oben beschriebenen rein hexagyrisch angelegten Körner aus hexagyrischen Lamellen zusammengesetzt sind.

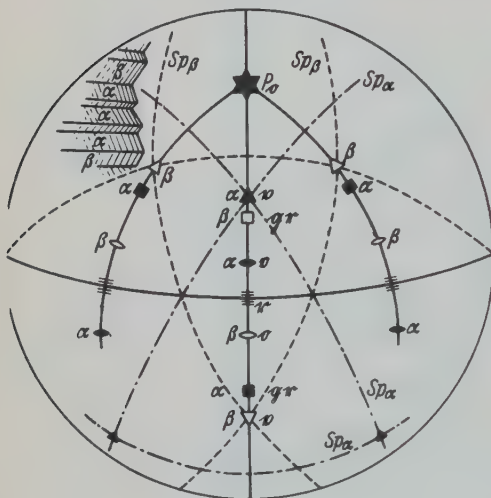


Fig. 7.

Fig. 7. Reflektogramm, Ungarn. Sehr breite Lamellen zweierlei Stellungen: α , β . Getrennt vermessen. Sp an Spaltbarkeiten erinnernde Flächen. Gegenseitige Orientierung $\alpha\beta$ entspricht dem Basiszwilling eines rhomboedrischen Kristalls (siehe auch die Photogr. dieser Lamell-Zwillinge Tafel Fig. 24). Aufgenommen bei $\eta/2 = 15^\circ$.

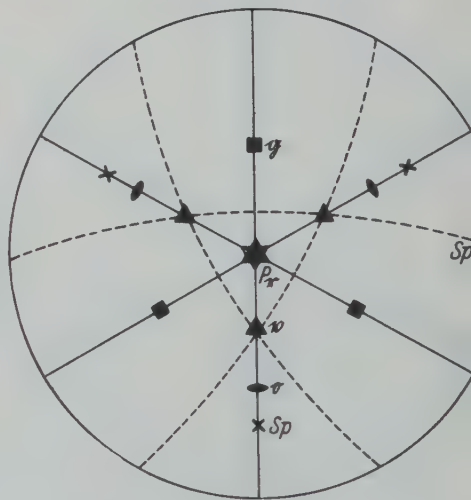


Fig. 8.

Fig. 8. Reflektogramm, Ungarn. Einfach hexagyrischer Typ. Nur Einzelreflexe: Violett $\varrho = +54^\circ$, gelbgrün $\varrho = -42^\circ$, gelborange $\varrho = +33^\circ$, Pol rot-range. Pol der Sp -Flächen $+20^\circ$. Aufgenommen bei $\eta/2 = 15^\circ$.

An anderen ungarischen Stücken, außerdem aber auch an bunten White Cliffs-Opalen wurden nun ganze Körner mit hexagyrischer Verteilung der Reflexe gefunden. Eine Vermessung der Einzellamellen war hier durchaus unmöglich. Meistens waren diese unter dem Mikroskop als solche in der günstigsten Lage gerade noch zu erkennen. Die hexagyrische Symmetrie ergibt sich in diesen Fällen manchmal nur durch die Intensitätsverhältnisse, durch diese aber recht deutlich. Offenbar handelt es sich hier so ziemlich um die gleiche Anordnung wie bei dem großlamellierten Korn, nur in feinlamellarer Durchdringung, und es muß hier jeweils ein System im Korn vorherrschen. Ein ausgesprochen hexagyrisches Korn zeigt Fig. 8. Von Wichtigkeit ist noch, daß die oben (Seite 189) mit Spaltbarkeiten

vergleichenen Flächen nur bei diesen »rhomboedriscen« Typen gefunden wurden. Diese Spaltform selbst ist stets ein Rhomboeder, und zwar immer ein sehr steiles. Bei den breitleamellaren soeben beschriebenen Körnern hat jede Lamelle ihre eigenen *Sp*-Flächen, die auch für sich vermessen werden konnten. Der Pol der *Sp*-Flächen schwankt in der Lage von $\varrho = 67^\circ$ — $\varrho = 72^\circ$, Mittel, aus 32 Körnern $\varrho = 70^\circ$.

Einfach hexagyrischer Typ mit Prisma 2. Stellung.

In einigen Stücken von White Cliff (Harlekinopal) wurden nun neben dem einfachen hexagyrischen Stern »1. Stellung«, der in den bis jetzt besprochenen Fällen die Reflexpole ausschließlich enthielt, auf dem Äquator, in der Lage eines »Prisma 2. Stellung«, intensive Reflexe gefunden. Ihre Farbe ist noch etwas langwelliger wie die des Äquatorreflexes 1. Stellung.

Komplizierter hexagyrischer Typ.

Einige Leuchtkörner von Bulla Creek zeigen nicht nur wohlentwickelte »Pyramiden«-Zonen 1. u. 2. Stellung, sie unterscheiden sich von den bisher besprochenen — übrigen durchaus dominierenden — Typen auch insofern als sie die Folge violett-

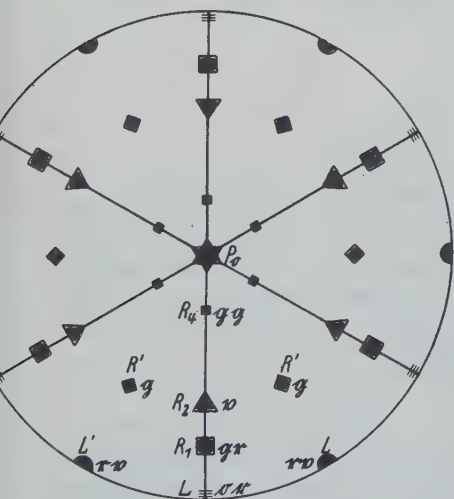


Fig. 9.

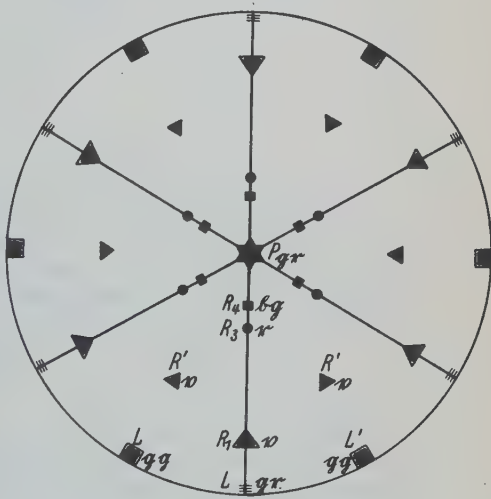


Fig. 10.

Fig. 9. Reflektogramm, Bulla Creek. (Original zur Vermessung der Lamellenabstände, Beisp. 2.) Kompliziert hexagyrischer Typ. Kontin. Spektren fehlen. R_4 grüngelb $\varrho = 25,5^\circ$, R_2 violett $\varrho = 63^\circ$, R_1 grün $\varrho = 76,5^\circ$, L (Äquator) orangeroter Schimmer, R' grün $\varrho = 64^\circ$ L' rotorange (Äquator, Pol orange. Aufgenommen bei $\eta/2 = 15^\circ$.

Fig. 10. Reflektogramm desselben Korns wie Fig. 9 aber mit $\eta/2 = 40^\circ$ aufgenommen. Die Reflexe liegen genau an den gleichen Stellen wie in Fig. 9. Jetzt ist aber R_4 blaugrün (Fig. 9 grüngelb), R_3 dunkelrot $\varrho = 34^\circ$ (fehlt in Reflektogr. Fig. 9), R_2 fehlt (violett), R_1 violett (grün), L grüner Schimmer (orangeroter Schimmer), R' violett (grün), L' grüngelb (rotorange), P grün (orange).

langwellig nicht nur einmal, sondern doppelt aufweisen im Bereich Pol—Äquator. Wir haben hier einige der selteneren Fälle, in denen die Zonen auch in ziemlicher Polnähe mit Reflexpolen besetzt sind. Man fühlt sich an Spektren 1. u. 2. Ordnung erinnert.

Eine ähnliche Anordnung, wie sie hier für Bulla Creek nur an wenigen Körnern gefunden wurde, scheint für die rötlich schimmernden mexikanischen Opale allgemein zu sein. Fig. 11. Nur lassen sich die anscheinend noch beträchtlich komplizierteren Verhältnisse nicht genau ermitteln, denn die einzelnen Körner sind bei diesem Vorkommen häufig sehr klein, vor allem aber ist der einzelne Reflex meist sehr wenig intensiv. Jedenfalls haben wir im 90 Gradbereich Pol—Äquator die Folge kurzwellig-langwellig mindestens dreimal, wobei sich zur Trübung der klaren Verhältnisse in Äquatornähe diese »Spektren« auch noch zu überdecken scheinen.

Hätte man bei diesen Vorkommen Körner mit kontinuierlichen Spektren, so wäre es leicht zu entscheiden, ob man es tatsächlich mit einer Überlagerung mehrerer Ordnungen zu tun hat. Aber alle diese Körner zeigen nur wohlgetrennte Einzelreflexe, die Mexikaner bis zu acht zwischen Pol und Äquator. Im Gegensatz zu den Opalen von Bulla Creek sind bei diesen die polnahen Reflexe am intensivsten.

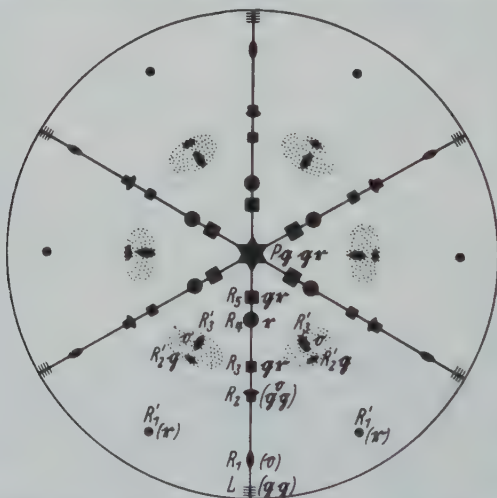


Fig. 11. Reflektogramm, Mexiko. Komplizierter hexagryrischer Typ, kontin. Spektren fehlen. R_5 grün, R_4 rot, R_3 grün, R_2 unrein orange mit grüngelbem Saum gegen den Äquator, R_1 gelbrot unrein, L gelbgrüner Schimmer, R'_1 rot, $R'_2 - R'_3$ bunter Schimmerbereich, P grüngelb. $\eta/2 = 15^\circ$.

Die Änderung der Erscheinung beim Ändern des Einfallswinkels soll an einem Bulla Creek-Leuchtkorn demonstriert werden. Wie schon erwähnt, ändern die Reflexpole ihre Lage nicht im geringsten. Dagegen wird ihre Farbe kurzwelliger beim Vergrößern des Einfallswinkels. Der Verlauf ist bei allen untersuchten Vorkommen und Reflektogrammtypen gleichartig und gleichsinnig. Im übrigen zeigt ein Vergleichen von Fig. 9 mit Fig. 10 alles. Besonders interessant ist das Verschwinden violetter Reflexe, (ins Ultraviolette) und das Erscheinen neuer roter Reflexe (aus dem Ultraroten) beim Vergrößern des Einfallswinkels.

Komplizierter hexagyroidischer Typ.

An mehreren ungarischen Stücken wurde nun in engstem zwillingsartigem Verbande (Großzwillinge, siehe nächstes Kapitel) mit einfach rhomboedrischen Körnern (Typ 2) eine Anzahl Körner gefunden, die ein recht kompliziertes Reflexbild ergaben. (Fig. 12).

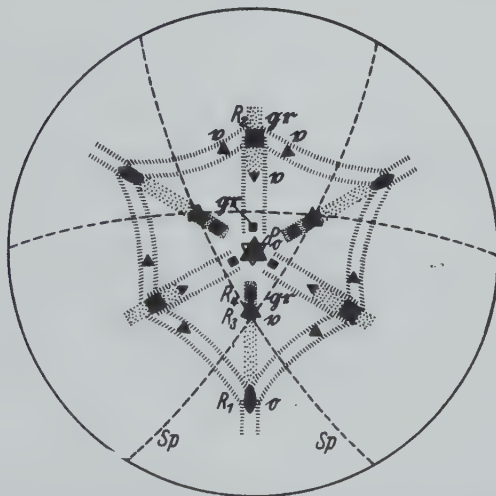


Fig. 12. Reflektogramm, Ungarn. Komplizierter hexagyroidischer Typ. — R_5 dunkelgrün $\varrho = 12^\circ$, + R_4 hellgrün $\varrho = 22^\circ$, + R_3 violett $\varrho = 31^\circ$, — R_2 (+ R_2 schwach) grün bei $\varrho = 51^\circ$, + R_1 orange $\varrho = 62^\circ$, Pol der Sp -Flächen bei $\varrho = 72^\circ$, R'' $\varrho = 47^\circ$, violett. Zwischen R_1 und R_4 schwaches kontinuierl. Spektrum, zwischen — R_2 und — R_4 tieferer grobstreifiger Schimmer, desgleichen zw. + R_1 über R'' und — R_2 . Aufgenommen bei $\eta/2 = 15^\circ$.

Wir sehen aus dem Reflektogramm, daß zu dem einfachen Typ 2 nicht nur polnahe Reflexe in ebenfalls rhomboedrischer Anordnung hinzukommen, sondern auch Reflexpaare zu beiden Seiten eines Rhomboederreflexes. Diese letzteren Reflexe ergeben zusammen also einen Skalenoederkomplex. Außerdem haben wir aber noch girlandenartige Verbindungen zwischen positiven und negativen Rhomboedern. Ob es sich hier um wirkliche Zonen handelt, scheint mir fraglich. Die Verfolgung dieser Schimmerbänder im Mikroskop ist zu schwierig. Es handelt sich um einen streifigen Schimmer (in den untersuchten Fällen immer tiefrot); dieser streifige Schimmer tritt auch (ebenfalls tiefrot) in der Rhomboederzone auf. Zweifellos handelt es sich hier um ein Aufleuchten der oben mit Spaltbarkeiten verglichenen, hier besonders gut entwickelten Ebenen. Interessant ist auch, daß dieses streifige Leuchten neben den gewöhnlichen Reflexen hergehen kann. In solchen Lagen leuchtet dann das Korn etwa violett mit roten Streifen. Die Richtung der Streifung wurde in der Projektion angedeutet.

5. Großzwillinge.

Im vorigen Abschnitt wurde (Typ 2, Fig. 7) gezeigt, daß sich die feinen Lamellen in ihrer gegenseitigen Lage wie Basiszwillinge rhomboedrischer Kristalle verhalten. Nun finden wir auch Körner, deren nachbarliche Beziehungen lebhaft an Wachstumszwillinge erinnern. Rein äußerlich sind diese Zwillinge zu erkennen an der besonderen Art gegenseitiger Verwachsung, die nicht selten in eine breitlamellare Durchdringung übergeht (Fig. 25). Dann aber ist für die Optik charakteristisch, daß solche Körner manche, aber nicht alle Leuchtpunkte gemeinsam haben.

Dies machte sich bei den ersten Vermessungsversuchen recht unangenehm geltend. So kann es z. B. vorkommen, daß ein in der Ausgangsstellung in seiner Gesamtheit gleichmäßig grün leuchtendes, also anscheinend homogenes Korn in anderer Stellung plötzlich in eine organerote und eine violette Hälfte zerfällt. Zusammen mit den schon geschilderten Leuchteffekten der Feinlamellen und einem gelegentlichen Aufleuchten der oben mit Spaltbarkeiten verglichenen Flächen (*Sp.*) ergibt sich beim Drehen des Tisches ein kaleidoskopartig wechselndes Bild. Solange mir die Kenntnis des allgemeinen Reflexionsschemas noch völlig fehlte, verlor ich in solchen Fällen oft jede Vorstellung von Begrenzung und Zusammengehörigkeit der Körner, so daß ich trotz wochenlangem Bemühen an der Ausführung der Vermessung scheiterte.

Fig. 13 zeigt die Projektion eines solchen Großzwillings aus einem ungarischen Opal. Wie man sieht, ist die grünleuchtende Fläche und eine Zonenrichtung den beiden Individuen gemeinsam. Daraus ergibt



Fig. 13. Reflektogramm, Bulla Creek. »Großzwillinge«; die einfach hexagyrischen Körner α und β haben die Zone P_α/P_β und in dieser den grünen Reflex $g_{\alpha\beta}$ gemeinsam (*R*-Gesetz), Winkel P/P_β etwa 90° . Aufgenommen bei $\eta/2 = 15^\circ$.

sich, daß es bei einer zwillingsmäßigen Auffassung des Gebildes um die Verwachsung nach einer Pyramiden- (bzw. Rhomboeder-)Fläche handelt. Dieses Gesetz wurde sehr oft gefunden (R_{45° -Gesetz). Der Winkel zwischen P_1 und P_2 beträgt etwa 90° . Ein anderes bei »rhomboedrischen« Körnern sehr häufiges Gesetz ist dadurch charakterisiert, daß die beiden Zwillingsindividuen eine *Sp.*-Fläche gemeinsam haben (*Sp.*-Gesetz). Auch das unter den Feinlamellen geltende Basisgesetz verbindet oft große Körner mit rhomboedrischer Gesamtoptik miteinander.

Bei manchen ungarischen Stücken waren die Zwickel in der Opalmutter mit vielkörnigen Aggregaten ausgefüllt. Schon der erste Augenschein zeigt hier, daß fast alle Körner in irgendwelchen zwillingsartigen Beziehungen zueinander stehen.

Fig. 14 zeigt nun ein solches Kornhaufwerk mit den Reflektogrammen der einzelnen Körner alle auf die gleiche Ausgangsstellung bezogen; man kann also aus den verschiedenen Projektionen ohne weiteres die gegenseitige Orientierung der

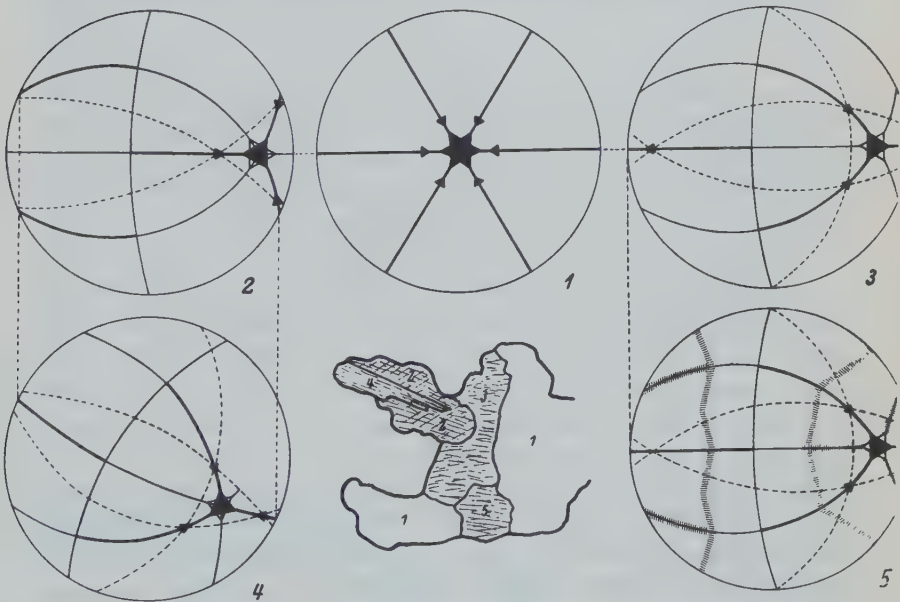


Fig. 14. Zwillingsaggregat von 5 Körnern. Reflektogramme und Schema der Lagebeziehungen.

1 zu 2 u. 1 zu 3 = *R*-Gesetz siehe Fig. 13.

2 zu 4 = *Sp*-Gesetz eine *Sp*-Rhomboederfläche ist den beiden Indiv. gemeinsam.

2 zu 3 = Basisgesetz, Zwillingsene ist die Basis.

3 zu 5 = Identische Lage zweier ungleicher Reflektogrammtypen.

einzelnen Körner erschen. Beide oben erwähnten »Rhomboeder«-Gesetze kommen vor, sowohl das in Fig. 13 schon dargestellte R_{45° -Gesetz (R zwischen 1 und 2 sowie zwischen 1 und 3), als auch die Verzwilligung nach der »Spalt«-Fläche (Sp zwischen 2 und 4). Besonders interessant ist der hier gezeigte Zwillingsverband, weil einige ganz verschiedene Reflektogrammtypen durch ihn verknüpft sind. Man sieht daraus, daß die Unterschiede zwischen diesen Typen nicht prinzipieller Natur sind, daß sie wahrscheinlich zurückzuführen sind auf subtile Verschiedenheiten im Zustande der Gebilde, die der ganzen Erscheinung zugrunde liegen.

6. Allgemeines zur Physik der Farbreflexe.

Es ist wohl klar, daß wir zur Erklärung der besonderen optischen Verhältnisse des Edelopals nicht zur Annahme ganz außerordentlicher Absorptions- und Reflexionsverhältnisse des Kieselsäure-Gels zu greifen brauchen. Eine solche Erklärung wäre bei der Kompliziertheit der Erscheinung und bei ihren geometrischen Gesetzmäßigkeiten von vornherein gesuchter als jede andere; bei näherem Zusehen wird sie aber ganz unmöglich; denn die besonderen Winkelbeziehungen, die Änderung der Farbe bei wechselndem Einfallswinkel, die charakteristischen Farbeigenschaften verschiedener Vorkommen, die Tatsache einer zwillingsartigen Orientierung der Reflexe benachbarter Körner, lassen sich auf diese Art weder qualitativ noch quantitativ erklären. Die merkwürdigen strukturellen Eigenschaften der leuchtenden Substanz, die kornartige Verteilung der Farberscheinung, insbesondere aber die auffallende und vielgestaltige Lamellierung weisen uns sowieso einen anderen Weg.

Wir können, wie man oben sieht (Abschnitt 4, Fig. 3, 4 und 5, 6) zwei Extremtypen auseinanderhalten. Bei dem einen sind die drei hexagyrisch angeordneten Zonen durch kontinuierliche Spektren dargestellt, bei dem andern sind die Buntreflexe — auch auf hexagyrischen Zonen liegend — völlig gegeneinander isoliert. Wenn es nur den ersten Typ geben würde, so würde es naheliegen, an Beugungsgitter zu denken, d. h. wir würden versuchen, ob sich die Erscheinung befriedigend erklären ließe, wenn wir jeder Zone ein geeignet dimensioniertes ebenes Strichgitter zugrunde legen. Der andere Typ (Einzelreflexe) läßt sich hingegen durch Beugung an einem gewöhnlichen Strichgitter auf keinen Fall erklären. Dagegen sehen wir sofort, daß wir in diesem Falle der Erscheinung wenigstens qualitativ sehr gut beikommen, wenn wir annehmen, daß jeder Farbreflex an einem Satz paralleler Ebenen mit gegenseitigen Abständen von der Größenordnung der Lichtwellen zustande komme. Die Auswahl der Farbe aus dem Weiß des einfallenden Lichtes geht dabei ganz in der Art der Braggschen »Reflexion« an Gitterebenen vor sich. Den kurzwelligen Reflexen entspricht dann also eine

dichtere Ebenenfolge als den langwelligen. Die vom Einfallswinkel unabhängige Lage der Reflexpunkte, das Gleichbleiben der Intensität beim Drehen um das Lot der Reflexionsfläche, vor allem aber der Gang der Farbänderung mit der Änderung des Einfallswinkels, dies alles steht in bestem Einklang mit dieser Erklärung. In welcher Weise sich nun aber die Übergangsglieder, die zugleich Einzelreflexe und kontinuierliche Spektren zeigen, deuten lassen, bedarf noch weiterer Überlegungen. Sie sollen aber erst nach der Behandlung der quantitativen Meßergebnisse angestellt werden.

7. Das Vermessen der Lamellenabstände.

Um die im vorigen Abschnitt vertretene Auffassung zu stützen, suchte ich genauere Daten zu bekommen. Es wurden daher einige geeignete Vorkommen mit Quecksilberlicht vermessen. Bei der geringen Flächenhelligkeit der Quecksilberdampfampe mußten die dazu verwandten Opale sehr starke Reflexe aufweisen. Auch konnten nur Vorkommen mit einer klaren Anlage der Reflexpole und mit gut abgegrenzten Einzelreflexen benützt werden.

Es wurde jeder Pol auf maximale Reflexion für jede einzelne Linie eingestellt. Es mußte also in diesem Falle sowohl der Einfallswinkel variiert werden als auch die Lage des Opals; vor jeder Ablesung mußte dann der Nullpunkt des Drehtischteilkreises noch in der angegebenen Weise festgestellt werden (siehe Abschnitt 2).

Aus den so gewonnenen Winkelwerten wurden dann nach dem Bragg'schen Ansatz die Abstände der vermessenen Lamellensätze ermittelt.

Es wurde gemessen mit den *Hg*-Linien:

gelb	578 $\mu\mu$
grün	546 $\mu\mu$
blau	436 $\mu\mu$.

Der Brechungsindex für Opal wurde auf einem für diese Linien geeichten Refraktometer bestimmt zu:

1,468	für gelb.
1,471	grün
1,483	blau.

Daraus berechnen sich die Wellenlängen im Opal

für gelb	zu 394 $\mu\mu$
grün	371 $\mu\mu$
blau	294 $\mu\mu$.

Für den Einfallswinkel $\eta/2$ wurden folgende Werte gefunden:

1. Opal, Ungarn	gelb	grün	blau
R_1	15°	21,5°	42°
	15°	19,5°	40°
	20°	25,5°	43°
R_2	—	18,5°	36°
	—	19°	36°
P	13,5°	20,5°	40°
L	22,5°	—	—

2. Opal, Bulla Greek, Projektion Fig. 9 u. 10.

	gelb	grün	blau
R_1	—	—	26°
R_2	—	—	18°
R_3	—	10°	—
R_4	—	—	etwa 15°
R'	—	—	28,5°
L'	15,5°	21,5°	39,5°
P	—	—	etwa 25°

Aus diesen Winkeln lassen sich nun die Lamellenabstände D der einzelnen Sätze berechnen. Es wird in den bekannten Braggschen Ansatz: $2D \cdot \sin \vartheta = n\lambda$

$$\vartheta = 90 - \frac{\eta}{2} \text{ eingesetzt.}$$

Wir wollen vorläufig annehmen, es handle sich in allen Fällen um Interferenzen 1. Ordnung und setzen $n = 1$. Dann bekommen wir:

1. Opal, Ungarn.	gelb	grün	blau
R_1	203 $\mu\mu$	198 $\mu\mu$	197 $\mu\mu$
	203	196	192
	204	204	201
R_2	—	189	184
	—	189	184
P	200	198	194
L	216	—	—
2. Opal, Bulla Creek	gelb	grün	blau
R_1	—	—	164 $\mu\mu$
R_2	—	—	155
R_3	—	188 $\mu\mu$	—
R_4	—	—	etwa 152
R'	—	—	170
L'	200 $\mu\mu$	199	190
P	—	—	etwa 161

Leider sind bei dem Vorkommen von Bulla Creek nicht alle Reflexpunkte vermeßbar. Manche (L) sind bei der geringen Lichtstärke der Quecksilberlinien so schwach, daß eine einigermaßen genaue Einstellung unmöglich ist.

Die gefundenen D -Werte gelten nun nur unter der Voraussetzung, daß es sich um Interferenzen erster Ordnung handelt. Nun ist es bei dem Vorkommen von Bulla Creek ganz unwahrscheinlich, daß alle Reflexe Reflexe 1. Ordnung sind. Allem nach wird man die D -Werte für R_1 , R_2 , L' und R' verdoppeln müssen. Merkwürdigerweise sind aber hier wie in anderen Fällen die Spektren 1. Ordnung bedeutend schwächer als diejenigen 2. Ordnung. Man muß deshalb unbedingt mit der Möglichkeit rechnen, daß bei anderen einfachen Reflektogrammen die Spektren zwischen dem Äquator und 45° nicht Spektren 1. Ordnung sind, obwohl gegen die kurzwellige Seite zu ein weiteres erkennbares Spektrum fehlt.

Selbstverständlich ist, daß die Werte für die verschiedenen Vorkommen ganz stark auseinanderfallen. Dies war ja bei ihrem verschiedenartigen Farbspiel von vornherein zu erwarten. Würde man einen schwarzen Opal mit einem normalen mexikanischen vergleichen, so wäre der Unterschied der gefundenen Werte natürlich noch weit größer.

Wichtig hingegen ist das recht gute Übereinstimmen der Werte, die mit verschiedenem λ ermittelt wurden, für ein und denselben Reflex. Es beweist u. a. die Richtigkeit unserer Erklärung der Farberscheinung als Reflexion an Lamellensätzen.

8. Allgemeines zur kristallographischen Erklärung.

Auf alle Fälle müssen wir dem reinen Gitterbautyp ein System von drei komplanaren unter 60° sich schneidenden Ebenengittern zugrunde legen. Beim zweiten Bautyp liegen die einzelnen Lamellensätze in Zonen, deren Achsen gleichfalls in einer Ebene liegen. Bei dieser regelmäßigen hexagyrischen Anordnung von Gittern bzw. Lamellensätzen hilft nur eine Annahme, nämlich die, daß hier irgendwelche Kristallrelikte im Gel vorliegen. Welche hexagonalen, pseudohexagonalen und rhomboedrischen Mineralien kommen in Frage? Ernstlich nur der Calcit.

An eine Pseudomorphose von Opal nach Quarz wird wohl niemand denken. Aber selbst wenn man so etwas für möglich halten würde, so spricht doch vieles gegen Quarz, vor allem die messerscharfen, äußerst dichten rhomboedrischen Spaltflächen (siehe S. 189). Diese sprechen auch sehr gegen Aragonit, der sonst nicht von vornherein abzulehnen wäre. Aber die rhomboedrische Gesamtanlage, wie sie viele Körner aufweisen (Fig. 7, 8, 12), schließt den Aragonit aus. Denn bei der großen Gleichartigkeit der Erscheinung und des geometrischen Gesamtplans bei

allen Vorkommen, muß man doch annehmen, daß allen Fällen ein und dieselbe Kristallart zugrunde liegt. Gegen Chabasit spricht die Art, wie der Edelopal beispielsweise in White Cliffs als Versteinerungsmittel in größtem Ausmaß auftritt.

Gürich¹⁾ hat auf Grund seiner Beobachtung an White Cliffs-Material, und zwar rein auf Grund der Kornstruktur, Versteinerungen, Verbandsverhältnisse mit dem Nebengestein usw. die pseudomorphosenartige Bildung von Edelopal aus Calcit als sehr wahrscheinlich befunden. In der Tat ist der Anklang an Kalkspataggregate verschiedener Art geradezu verblüffend. (Näheres siehe bei der Beschreibung des White Cliff-Vorkommens im Anhang.) Bei den anderen Vorkommen drängt sich einem diese Lösung bei weitem nicht so auf. Bei den ungarischen Opalen habe ich vor der Sicherung der Meßergebnisse viel eher an Feldspatpseudomorphosen gedacht. Jedenfalls aber macht die äußere Form des Auftretens weder bei den ungarischen noch bei allen anderen Vorkommen einer Erklärung als Calcitpseudomorphosen die geringsten Schwierigkeiten. Der Ersatz von Calcit durch Opal ist etwas so Gewöhnliches (Feuerstein), daß die immerhin nicht gerade seltene Edelopalbildung mit ihren doch recht verwickelten Begleitbedingungen, — wenigstens in dieser Hinsicht — begreiflich erscheint.

Die Eindeutigkeit der Verhältnisse wird nur durch den einzigen Umstand etwas getrübt, daß das mit einer Spaltbarkeit verglichene Rhomboeder (Sp.-Rh.) in sehr großer Steilheit auftritt. Irgendein Zweifel an der Realität dieser Form kann nicht bestehen. Der Winkel zwischen den Polen ihrer Flächen und dem der Basis schwankt bei über 30 Messungen nur zwischen 67° und 72°. Wir kennen nun beim Calcit kein Rhomboeder von dieser Steilheit, dessen Flächen als innere Grenz- oder Bewegungsflächen eine Rolle spielen. Daß das »primitive« Rhomboeder hier sich bemerkbar macht, kann man doch wohl kaum annehmen. (Über dieses spitze Sp.-Rhomboeder siehe weiter im Abschnitt 14.)

9. Über regelmäßige Lamellensysteme.

Ich sehe die Entstehung von Edelopal aus Calcit als eine sichere Sache an. Als reflektierende Lamellensätze (bzw. als beugende Gitter) müssen wir Spaltebenen, Schiebungslamellen oder gesetzmäßig gelagerte innere Grenzflächen irgendwelcher Art bzw. deren Durchkreuzungslinien heranziehen.

Solch regelmäßig wiederkehrende innere Grenzflächen kennt man schon von einer ziemlichen Anzahl von Kristallen, und es ist nicht unwahr-

1) Gürich, N. Jb. Min. 14, 477. 1901.

scheinlich, daß sich die Zahl der bekannten Beispiele noch stark vermehren wird.

Am Beispiel der Feldspäte habe ich früher¹⁾ darauf hingewiesen, daß die Regelmäßigkeit der Lamellenabstände bei Schiebezwillingsystemen mit abnehmender Größe stark zuzunehmen scheine. In letzter Zeit wurden bei Wismut²⁾ außerordentlich regelmäßige Ebenenteilungen von noch nicht sicher bestimmter Natur festgestellt und die Abstände von der Größenordnung der Lichtwellenlängen durch ein geschicktes Meßverfahren ermittelt. Besonders eng sind die Beziehungen unseres Falles zu den Untersuchungsergebnissen von G. Sirkar³⁾ an den seit langer Zeit bekannten⁴⁾ farbig-reflektierenden Kristallen von Kaliumchlorat. Sirkar konnte durch Röntgenuntersuchung feststellen, daß feiner Zwillingbau nach der Basis das Irisieren bewirkt.

Herr Dr. Lindley von unserem Institut hatte die Liebenswürdigkeit, mich auf einen irisierenden italienischen Leucit aufmerksam zu machen. Ich habe mich inzwischen überzeugt, daß es sich hier um gar keine sehr seltene Erscheinung handelt. Das Farbenspiel gibt an Intensität und Reinheit dem Edelopal nicht viel nach. Allerdings ist es nur an einigermaßen klaren Kristallen zu beobachten, auch ist es meist durch die rauhe Oberfläche verdeckt, vor allem aber weist jeder Kristall nur ganz wenige Leuchtpole auf, so daß man die Reflexionsstellung meist lange suchen muß. Unter dem Mikroskop ergibt sich ein einwandfreier Zusammenhang zwischen der Leuchtstellung und den bekannten doppelbrechenden Zwillingsspindeln des Leucits. Über diese Untersuchungen soll Weiteres an anderer Stelle berichtet werden.

Hierher gehören auch die Farben des *Amm. floridus*. Auch hier gehorcht das Farbenspiel denselben Reflexionsgesetzen. Eine dem Opal entsprechende Anordnung konnte aber nicht festgestellt werden. Möglicherweise ist hier die Ebenenteilung organischer Natur⁵⁾.

Daß mir nun gerade beim Calcit, bei dem man bisher einen Lamellenbau von solcher Feinheit und Regelmäßigkeit nicht vermuten konnte, auf indirekte Weise eine genaue Vermessung der Lamellenabstände mög-

1) E. Baier, Z. Krist. 73, 478 f. 1930.

2) F. Zwick, Pr. Nat. Acad. Washington 15, 846—822. 1929.

3) C. Sirkar, Indian. J. Phys. 5, 337 ff. 1931.

4) Lord Rayleigh, Pr. Roy. Inst. 12, 447. 1889; Lord Rayleigh, Pr. Roy. Soc. (A) 102, 668. 1923.

5) Daß Lamellarfarben in unserem Sinne bei den Schillerfarben der Schmetterlingsflügel eine Rolle spielen, sei hier erwähnt. Fr. Söffert, Z. Morph. Oekol. d. Tiere 1, 171—308. 1924.

lich ist, scheint mir recht interessant. Es wurde daher im folgenden versucht, aus den Meßergebnissen möglichst viel über den gesamten Lamellierungszustand abzuleiten.

10. Kristallographische Probleme spezieller Art.

Es bleibt nun noch die Aufgabe, die Ergebnisse der Vermessung in allen Einzelheiten mit unserer Vorstellung vom Vorhandensein von Calcitrelikten in Einklang zu bringen.

Am einfachsten wäre die Lösung, wenn es sich zeigen würde, daß die Reflexionsflächenpole durchweg mit Polen wichtiger Calcitflächen zur Deckung kämen. Es würde sich dann also in unserem Falle einfach um eine Art Vergrößerung des gewöhnlichen Calcitstrukturgitters auf etwa Lichtwellendimensionen handeln.

So einfach ist die Sache aber nicht. Die Reflexionspole fallen nämlich nur zum allerkleinsten Teil mit Calcitflächenpolen zusammen. Ja, wir können überhaupt nicht annehmen, daß die verschiedenen Lamellensätze eines Kornes sich unter rationalen Verhältnissen schneiden.

Freilich ist es bei der mangelhaften Genauigkeit der Vermessung schwer, mit Sicherheit zu beweisen, daß die Flächen unter sich nicht durch ein Rationalitätsgesetz verbunden sind. Aber es spricht schon die Tatsache, daß die Reflexe auf einem kontinuierlichen Spektrum verteilt sind, mindestens gegen genau rationale Verhältnisse. Denn wie wir (z. B. aus der Kristallstrukturlehre) wissen, ist es eben ein Charakteristikum für ein System sich unter rationalen Bedingungen schneidender Ebenensätze, daß alle die vielen kontinuierlichen Spektren, die den verschiedenen aus dem Verband ableitbaren Strichgittern entsprechen würden, bis auf nur wenige diskrete Werte, in der sich alle Spektren decken, unterdrückt werden.

Es kommen beim Calcit für die Bildung von Lamellensätzen in Betracht: $\{10\bar{1}1\}$ als Spaltflächen, $\{01\bar{1}2\}$ als bekannte Gleitflächen, und außerdem die Basis. Daß Basislamellen¹⁾ von mikroskopischer Breitendimension beim Aufbau der Körner eine Rolle spielen, ist ja in unserem Falle direkt zu beobachten. Wie nun der Körper struiert ist, bei dem nach allen entsprechenden vier sich durchschneidenden Gleitflächen Zwillinge losgegangen sind, ist nicht so ohne weiteres im einzelnen zu übersehen (Projektion Fig. 15).

Der Mineraloge kennt mehrere Beispiele von solch komplizierten Zwillingstöcken sich durchkreuzender Lamellen; gerade beim Calcit finden wir Stöcke, die von feinen regelmäßigen Hohlräumen durchsiebt sind²⁾. Äußerlich finden wir dann die Grundrhomboederflächen den Horizontalachsen parallel gestreift, gerieft. In der Projektion ist jede Grundrhomboederfläche nach der Schiebung verdoppelt. Nehmen wir neben der Grundrhomboederschubung noch eine Verzwillingung nach der Basis an, so kommen wir rein aus der Grundrhomboederfläche zu einer Gesamt-

1) Weiteres über Basislamellen beim Calcit s. Abschn. 12 und 13.

2) G. Rose, Abh. Akad. Wiss. Berlin 1868.

flächenkombination, die den Hauptlagebeziehungen der Reflexionspole des Opals schon ganz gut entspricht. Das Charakteristische der meisten Reflektogramme, die zwischen Äquator und 45° stark besetzten $[12\bar{1}0]$ Zonen, wäre in dieser Weise gut wiedergegeben. Insbesondere aber hätten wir eine sehr befriedigende Erklärung für das Fehlen von Rationalitätsbeziehungen.

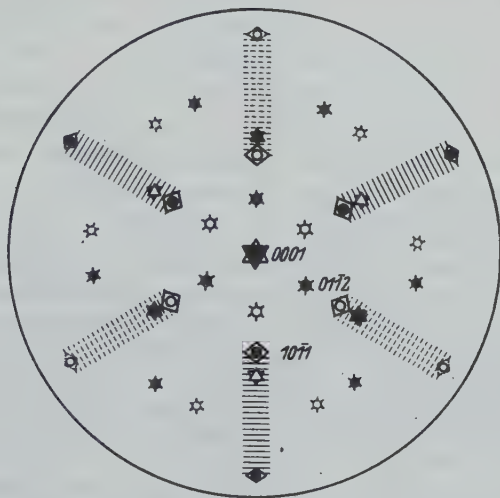


Fig. 15. Stereographische Projektion eines Calcitwillings-Stockes nach der Basis und allen $\{01\bar{1}2\}$ -Flächen, ausgegangen wurde von nur 3 Formen $\{0001\}$, $\{10\bar{1}1\}$ und $\{01\bar{1}2\}$.

11. Physikalische Probleme spezieller Art.

Einzelreflexe und kontinuierliches Spektrum.

Wir könnten also annehmen, daß die Reflexe von gleichmäßig zwillingsgestreiften, gerieften, facettierten Grundrhomboederflächen ausgehen. Diese Annahme ist sehr bestechend, sie harmonisiert gut mit unseren Vorstellungen vom Aufbau eines solchen Calcitwillingsgebildes, die Lagebeziehungen stehen in guter Übereinstimmung mit der gesamten Erscheinung. Nur ist damit das Auftreten völlig getrennter Einzelreflexe in keiner Weise erklärt. Ein gewöhnliches Strichgitter, und sei es auch noch so exakt facettiert (Echelettegitter), kann solche Einzelreflexe nicht liefern. Auch durch ein unregelmäßiges Hintereinanderschichten vieler gleichartiger solcher Gitter kommt man nur zu einer alle Teile der Erscheinung gleichmäßig umfassenden Verstärkung der Intensität¹⁾.

1) Durch ein regelmäßiges Hintereinanderschichten von Echelettegittern können nur solche Facetten an Intensität gewinnen, die rationale Lage in bezug auf die neue Schichtkonstante und die alte Facettgitterkonstante aufweisen, ganz entsprechend der folgenden Auseinandersetzung.

Erst wenn die einzelnen Facettflächen ganz beträchtlich über die Dimensionen der Lichtwellenlänge und damit auch über die der Gitterkonstante hinauswachsen, können die Braggeffekte den Beugungseffekt des Strichgitters überdecken und schließlich zum Verschwinden bringen. Das heißt aber, erst wenn die Facettflächen sich gegenseitig überschneiden, ist die Möglichkeit zur Ausbildung einzelner begrenzter Farbreflexe gegeben.

Hier liegt nun eine Schwierigkeit, die im ersten Augenblick kaum auffällt. Sie liegt darin, daß mit dem Überschneiden auch Rationalitätsbeziehungen zwischen den einzelnen Facettflächen einer Zone vorliegen müssen, wollen wir nicht zu einem ganz unregelmäßigen Gesamtgebilde kommen, wir haben ja in einer Zone meist viel mehr als zwei Flächen.

Mit der Überschneidung der Facettflächen haben wir den Übergang vom ebenen Strichgitter zum einzonigen Raumgitter. Beim einfachen Strichgitter, ganz einerlei von welchem Profil, kommen wir bei der exakten Beschreibung mit einer Gitterkonstante aus. Der Gangunterschied ergibt sich für jede Facettflächennormale aus ihrem Winkel mit der Gitterebene und aus der Gitterkonstante. Ich kann beliebig viele Facetten anbringen, sie sind in ihrer Schiefelage völlig unabhängig voneinander. Sobald aber die Gitterfacetten sich überschneiden, kommt man nicht mehr mit einer einzigen Gitterkonstante aus. So liefert das Gitter (Fig. 16) beim Überschneiden für jedes einzelne Facettenpaar (R_n , \bar{R}_m) eine neue Konstante b (R_n , \bar{R}_m).

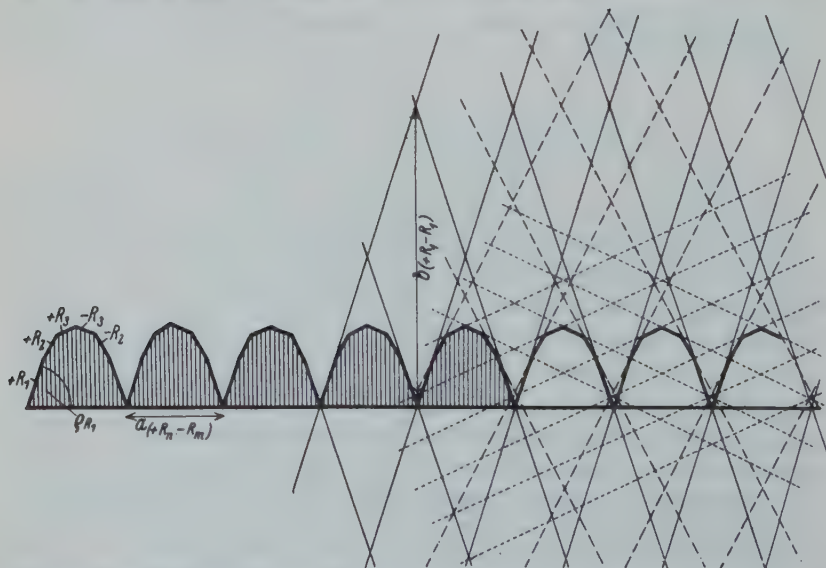


Fig. 16. Beim Überschneiden der Facettflächen liefert ein Echelettgitter nur bei ganz bestimmten (rationalen) Neigungsverhältnissen der Flächen eine regelmäßige, homogene Anordnung.

Zu einer regelmäßigen, homogenen Gesamtanordnung kommt man nur dann, wenn alle neuen Gitterkonstanten b der verschiedenen Facettenpaare sich wie ganze einfache Zahlen zueinander verhalten. Dies ist natürlich nur bei ganz bestimmten Winkelverhältnissen zwischen den Ausgangsfacetten der Fall. Es sind also damit die für uns so unleidlichen Rationalitätsbeziehungen zwischen den Facettflächen gegeben.

Die Schwierigkeit in unserem Falle liegt nun nicht nur darin, daß allem nach zwischen den Reflexpolen unserer Zonen Rationalitätsbeziehungen nicht bestehen, sondern außerdem noch in der Tatsache, daß sie im allgemeinen durch ein kontinuierliches Spektrum verbunden sind.

Hätte man es nämlich mit ganz unabhängigen Einzelreflexen ohne besondere Lagebeziehungen zu tun, so könnte man ruhig annehmen, daß jedem Farbreflex ein Lamellensatz von entsprechendem Abstände zukäme. Diese Lamellensätze könnten an sich alle ganz unabhängig voneinander existieren. Bei ihrer Durchdringung liefern sie ein unregelmäßiges Schnittliniensystem, dem eine beugende Wirkung nicht zukommen kann. Es bliebe also bei den Braggreflexen.

Um nun das kontinuierliche Spektrum erklären zu können, brauchen wir aber gerade ein regelmäßiges Schnittliniensystem. Wir müssen daran denken, daß selbst in den Fällen, in denen die Reflexpunkte räumlich ganz getrennt erscheinen, diese nach ihrer Farbfolge und nach ihren Winkelbeziehungen trotz allem einem einfachen Beugungsspektrum angehören. Völlig unabhängig innerhalb der Zonen können die Lamellensätze also nicht gelagert sein.

Wir brauchen eine Grundanordnung, die sich so variieren läßt, daß bald die Wirkung eines einfachen Strichgitters, bald die Wirkung von Ebenensätzen vorherrscht.

Zur Erklärung der Einzelreflexe brauchen wir Ebenensätze, zur Erklärung des kontinuierlichen Spektrums brauchen wir ein ebenes Strichgitter. Und um uns die Lagebeziehungen zwischen den einzelnen Reflexen und den Farben des kontinuierlichen Spektrums zu erklären, müssen wir annehmen, daß alle Lamellensätze dieses eine Gitter in sich enthalten, deutlicher gesagt: Alle Lamellensätze (einer Zone) müssen mit dieser Gitterebene Schnittliniensysteme von ein und derselben Gitterkonstante geben.

Versuchen wir uns nun derartige Anordnungen vorzustellen, so kommen wir zu Gebilden, die nicht nur mit unserer Vorstellung von Calcit-zwillingsstöcken gut im Einklang stehen, sondern auch die verschiedenen Übergangsmöglichkeiten von den Typen mit Punktreflexen zu denen mit kontinuierlichen Septren sehr gut verständlich machen.

Gehen wir aus von einem einfachen Ebenensatz, etwa gleichmäßig sich folgender Spaltflächen; diese denken wir uns nun in irgendeinem Winkel von einem anderen Ebenensatz durchkreuzt, von einem Ebenensatz, der Gleitfläche eines Schiebungsvorganges sein kann.

Nehmen wir zuerst einmal an, der Abstand dieser zweiten Ebenenschar sei durchaus beliebig und unregelmäßig, ebenso sei der Betrag einer in dieser Schar erfolgenden Gleitung von Lamelle zu Lamelle verschieden. Es entsteht dann ein Gebilde (Fig. 17), das als parallele Überlagerung unzähliger gleicher Strichgitter in stetiger Folge, aber mit beliebiger Verschiebung aufgefaßt werden kann. In welcher Lage wir auch eine zur Schiebeebe parallele Ebene durch das System legen, immer wird sie durch das Spaltsystem im gleichen Gitterabstande geteilt. Erfolgt die Schiebung auch in ganz unregelmäßigen Abständen und um ganz unregelmäßige Beträge, so bleibt dem im übrigen ganz unregelmäßigen Gebilde die Gitterkonstante in dieser Ebene als Gesetzmäßigkeit. Ein solches System wird ein kontinuierliches Spektrum liefern, das hinsichtlich der Winkelbeziehung mit dem Spektrum einer einzigen solchen Gleitebene identisch, aber durch die Hintereinanderschaltung vieler Gitter entsprechend kräftiger ist. So sieht das System aus, das den Typen mit kontinuierlichen Spektren zugrunde liegt (*d*-Bautyp).

Zu dem anderen ausgezeichneten Fall kommen wir, wenn wir annehmen, daß die regelmäßig angenommenen Spaltebenen durch die Schiebungen in einige wenige ganz bestimmte Lagen überführt werden. Es entsteht dann ein System, wie es Fig. 18 zeigt. Wir sehen, aus dem einen Lamellensatz, von dem wir ausgehen, sind nun mehrere geworden, die in der Art miteinander verknüpft sind, wie es unsere Erscheinung verlangt. Alle nun vorhandenen Lamellensätze werden in der Art von Braggebenen reflektieren. Je exakter sie ausgebildet sind, um so mehr wird das kontinuierliche Spektrum zurücktreten (*d*-*D*-Bautyp).

Übergänge der verschiedensten Art zwischen den beiden Grundtypen sind möglich. Damit dürfte das Grundprinzip der Erscheinung geklärt sein.

Umrechnung auf ein Basisstrichgitter.

Sehen wir nun unsere Meßergebnisse daraufhin an, welche Ebene als gemeinsame Gitterebene und somit auch als Gleitebene in Frage kommt. Aus der zur Basis bzw. zur *c*-Achse ganz symmetrischen Anordnung müssen wir auf die Basis schließen. Denn ihr am nächsten liegen ja die langwelligen Reflexe. Wie benützen die im Abschn. 7 gewonnenen Daten und berechnen aus ihnen für die verschiedenen Lamellensätze die Gitterkonstanten *d* der Strichgitter, die sich durch den Schnitt dieser Sätze mit der Basis ergeben.

Dabei sei hervorgehoben, daß es sich in diesen beiden Fällen um Reflektogramme ohne die geringste Andeutung kontinuierlicher Spektren

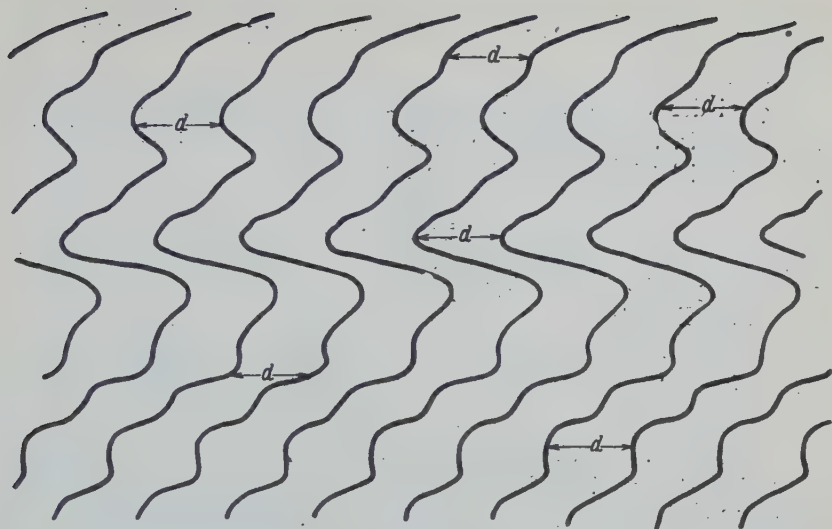


Fig. 17. *d*-Bautyp.

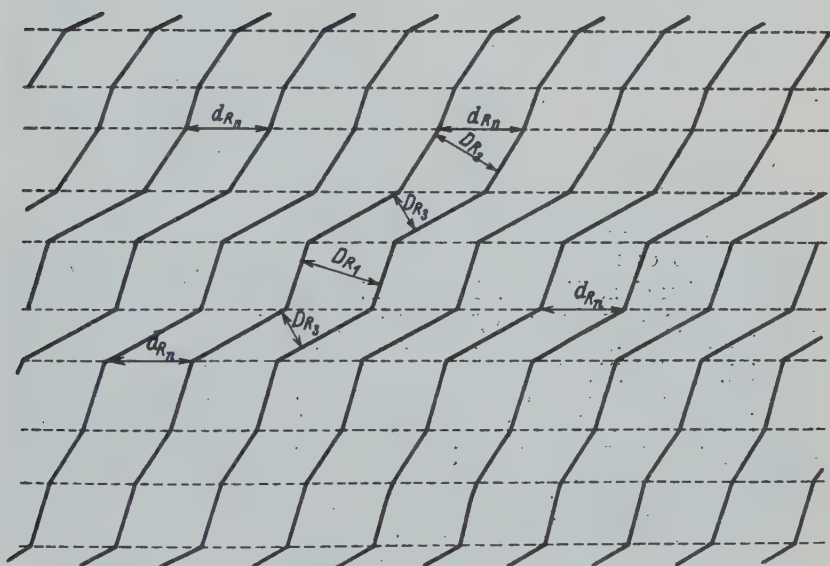


Fig. 18. *d*-D-Bautyp.

handelt, also um Typen, bei denen die Annahme irgendwelcher Lagebeziehungen zwischen einzelnen Lamellensätzen bisher noch nicht erwiesen war.

ϱ sei der Winkel zwischen dem Pol eines Lamellensatzes mit dem Pol der Basis. Wir bekommen dann für jeden Lamellensatz die Konstante d ihres Schnittstrichgitters mit der Basis als:

$$d = \frac{D}{\sin \varrho}.$$

Beispiel 1: Opal, Ungarn (S. 200).

Lamellensatz	ϱ	D_{mittel}	d
R_1	70°	$200 \mu\mu$	$213 \mu\mu$
R_2	60°	$186 \mu\mu$	$215 \mu\mu$
L	90°	$216 \mu\mu$	$216 \mu\mu$

Beispiel 2: Opal, Bulla Creek (S. 200).

Hier hatten wir im 90° -Bereich Pol—Äquator die Farbfolge kurzwelliglangwellig zweimal. Wir müssen also von vornherein annehmen, daß die Reflexe R_1 und R_2 unter Interferenz 2. Ordnung zustande kommen. Also müssen wir für diese beiden Reflexe die oben ermittelten D -Werte noch verdoppeln.

Dann haben wir:

	ϱ	D blau	d
R_1 II	$76,5^\circ$	$328 \mu\mu$	$337 \mu\mu$
R_2 II	63°	$340 \mu\mu$	$348 \mu\mu$
R_3 I	34°	$188 \mu\mu$ grün	$337 \mu\mu$
R_4 I	$25,5^\circ$	$152 \mu\mu$	$342 \mu\mu$

Die aus den verschiedenen Lamellensätzen ermittelten d -Werte stimmen also recht gut miteinander überein.

Nun gilt es noch die Reflexpole »2. Stellung« (Beispiel 2) dem Gitterkomplex einzugliedern. Denken wir daran, daß wir in der Basis 3 unter je 60° sich schneidende Strichgitter von gleichen Gitterkonstanten haben. Diese 3 Gitter teilen die Basis in gleichseitige Dreiecke auf. Die Höhen dieser Dreiecke entsprechen unserem d . Ihrer Lage nach müssen nun die Reflexe 2. Stellung mit der Unterteilung in Zusammenhang zu bringen sein, die durch die Strichgitterdurchkreuzung auf den Gittergeraden selbst entsteht.

Demnach müßte sich verhalten:

$$d_{L'} : d_L = 1 : \frac{1}{2} \sqrt{3}.$$

S. 200 wurde bestimmt:

$$D_{(L') \text{ I (Ordnung)}} = 190.$$

Nun müssen wir nach den oben gemachten Erfahrungen annehmen, daß auch L' als Reflex 2. Ordnung entsteht. Wir müssen also mit $D_{(L')\text{II}} = 380$ operieren.

Nun ist $D_{(L')\text{II}} = d_{(L')\text{II}} = d_{(R'n)M}$.

Wir berechnen nun $d_{(L')\text{II}} = d_{(R'n)M}$ aus dem Wert von $d_{(L')\text{II}}$

$$d_{(L')\text{II}} = 380 \cdot \frac{1}{2} \sqrt{3}.$$

Man bekommt in guter Übereinstimmung mit den aus den verschiedenen Lamellensätzen 1. Stellung errechneten Werten

$$d_{(L')\text{II}} = 331 \mu\mu.$$

Oben hatten wir gefunden $d_{(L')\text{II}} = d_{(R'n)M} = 340 \mu\mu$ (Mittelw.).

Der Reflex 2. Stellung R' muß nun (als Reflex 2. Ordnung) mit der Basis die Strichgitterkontante

$$d_{(L')\text{II}} = d_{(R'n)M} = 380$$

liefern.

Und in der Tat bekommen wir:

Lamellensatz	ϱ	D'_{II}	d
R'	64°	$340 \mu\mu$	378

Damit sind nun die Lagebeziehungen zwischen den verschiedenen Lamellensätzen eines Kornes exakt festgelegt. Bei der bescheidenen Genauigkeit in der Ermittlung der ϱ - und η -Werte ($\pm 2^\circ$), auf denen die Berechnung basiert, kann ein besseres Übereinstimmen mit der oben gegebenen Theorie nicht erwartet werden.

12. Über Zwillingslamellen nach der Basis beim Calcit.

So häufig das Basisgesetz beim Calcit an sich vorkommt, bei den Gesetzen der Gleitzwillingsbildung wird es im allgemeinen nicht erwähnt. Nach der Basis feinlamellierter, körniger Calcit wird nur selten beschrieben¹⁾. Man darf aber nicht vergessen, daß der Basiszwilling aus der Optik nicht direkt zu erkennen ist, und man muß also damit rechnen, daß er an mikroskopischen Kristallen viel häufiger vorkommt, als man im allgemeinen vermutet.

Ohne weiteres dürfen wir heute annehmen, daß Basiszwillinge beim Calcit durch Schiebung entstehen können. An Magnetit wurden Schiebungen experimentell festgestellt, die eine ziemlich weitgehende Analogie zu unserem Falle darstellen²⁾. Bei der Opalausgangssubstanz spielen fein-

1) Hintze, Handb. I. 3, S. 2821, Fußnote 3.

2) A. Grünh, N. Jb. Min. 1918, 99—112; siehe auch über Zw. an. Magnetit u. Bleiglanz. H. Seifert, Z. Krist. 64. — N. Jb. Min. (A) 27, 665—742. 1928.

lamellare Zwillinge nach der Basis eine große Rolle, dies zeigen die Vermessungen direkt. Dem ganzen Auftreten nach müssen sie als Gleitzwillinge gedeutet werden, obwohl man in den wenigsten Fällen mit einer vorangegangenen, von außen kommenden mechanischen Beanspruchung der Ausgangssubstanz rechnen kann.

Daß eine solche aber gar nicht immer Voraussetzung für starke Gleitlamellenbildung ist, zeigen eine ganze Reihe von Mineralarten, z. B. Mikroklin, Leucit, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Nun ist aber die Lamellenbildung in den meisten solchen Fällen auf eine Neubildung aus einer anderen Modifikation zurückzuführen. Es fragt sich nun, ob die Feinlamellierung beim Calcit nicht am Ende mit einer Entstehung aus Aragonit etwas zu tun hat.

Daß nun die Schiebungen, die die Umstellung der Grundrhomboederflächen bewirken, nach der Basis vonstatten gehen, schien mir fürs erste befremdlich, ich hätte sehr gerne der alten $\{0412\}$ -Rhomboiderschabung ihre Rechte eingeräumt. Ich nehme ja auch jetzt noch an, daß solche Lamellen beim Aufbau des Komposits doch eine Rolle spielen, wenn sie auch zur Erklärung der Erscheinung nicht direkt herangezogen zu werden brauchen. Bei der Annahme einer Basissschiebung müssen wir zur Erklärung der großen Anzahl von Flächenlagen annehmen, daß die Schabung nicht immer bis zur eigentlichen Zwillingsstellung führt, sondern schon vorher in bestimmten Etappen haltmacht. Dies bietet nach unsern heutigen Vorstellungen vom Prozeß der Zwillingssschiebung keine Schwierigkeit¹⁾, immerhin kann man in unserem Falle auch annehmen, daß die verschiedenen Zwischenlagen nur Treppenstufen aus den beiden Endlagen darstellen (natürlich von weit unter Lichtwellendimension).

13. Zur Erklärung des Basisreflexes.

Würden wir nun annehmen, daß die eingeschobenen Basislamellen sich in einigermaßen gleichen Abständen von etwa Lichtwellenlänge folgen, so hätten wir auch eine Erklärung für das Zustandekommen des Basisreflexes. Hier bestehen aber Zusammenhänge, die zu klären mir bisher noch nicht geglückt ist. Warum ist erstens dieser Basisreflex stets vorhanden und vor allem warum hat er immer eine Farbe, aus der man auf eine etwas kleinere Periode, als sie der Prismenzone zukommt, schließen muß? Daß in dem einen oder anderen Falle diese Beziehung zufällig besteht, ist nicht verwunderlich. Da wir ja aber annehmen, daß die Reflexe der einzelnen Zonen von regelmäßig sich folgenden Spaltrhomboederflächen ursprünglicher oder umgeschobener Lage herrühren,

1) P. Niggli, Z. Krist. 71, 413—451. 1929.

die Basislamellen hingegen durch den Schiebevorgang selbst entstanden sind, so ist ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen ihrem jeweiligen Lamellenabstande vorderhand nicht leicht einzusehen.

Und nun ist gerade dieser Zusammenhang ganz allgemein. Er gilt für alle beschriebenen Typen, selbst für solche, die nur kontinuierliche Spektralzonen zeigen. Was haben nun die Abstände zwischen den Spaltebenen und diejenigen zwischen den Schiebelamellen miteinander zu tun?

Es liegt nahe, hier eine Betrachtung anzuwenden ähnlich derjenigen, die uns zu Beziehungen zwischen den d_R und den d_L -Werten (Gitterkonstanten 1. und 2. Stellung) geführt hat (S. 210).

Hier müssen wir dann annehmen, daß 3 gleichartige, einen Rhomboederkomplex bildende, Lamellensätze in rationalen Schnittbeziehungen mit dem Basissatz stehen.

Zuerst versuchte ich mit einem gewöhnlichen Grundrhomboederkomplex zum Ziele zu kommen. Am ehesten könnte ja ein solches, etwa als latentes gleichmäßiges Spaltflächensystem dem späteren Lamellenbau in Höhen- und Längsentwicklung seine Ausmaße vorschreiben, denn um so etwas muß es sich hier handeln. Aber auch unter Zugrundelegung einer ganzen Menge Sonderannahmen konnte ich aus dem Grundrhomboeder das am Opal gefundene Verhältnis $D_P : d_L$ nicht errechnen.

Legt man aber der Berechnung das merkwürdig steile *Sp*-Rhomboeder zugrunde, das an den hexagyroidischen Körnern, einer Spaltbarkeit sehr ähnlich, stets auftritt und in allen Fällen recht genau zu vermessen ist (siehe S. 202), so kommt man zu ganz brauchbaren Resultaten.

Setzen wir die Seiten der Strichgitter-Dreiecke auf der Basis also $d_L' = 1$, so bekommen wir (siehe Fig. 19) für den Abstand zweier Basisebenen

$$D_P = \operatorname{tg} 70^\circ \cdot \frac{1}{2} \operatorname{tg} 30^\circ = 0,791.$$

$$\text{Es ist } d_L = \frac{1}{2} \sqrt{3} = 0,866.$$

$$\text{Somit verhält sich } d_L' : d_L : D_P = 1 : 0,865 : 0,788.$$

$$\text{Also } D_P = 0,91 \cdot d_L.$$

Setzen wir die oben (S. 210) für d_L gefundenen Werte ein:

Beispiel 1 Ungarn

$$d_L = 216 \text{ ergibt } D_P = 197; \text{ gemessen } 194,$$

Beispiel 2 Bulla Creek

$$d_L^{\text{II}} = 341 \text{ ergibt } D_P^{\text{II}} = 310;$$

gemessen 322 (ungenauere Messung bei stärkster Schiefelage).

Auch beim 2. Beispiel bleibt die Abweichung durchaus innerhalb der durch die Meßgenauigkeit gegebenen Grenzen.

Es scheint also nicht ganz ausgeschlossen, daß dieses spitze Rhomboeder die Konstanten D_P und d_L miteinander verknüpft. Gerade dieses spitze Rhomboeder

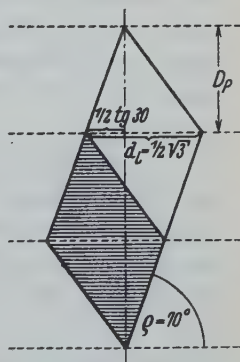


Fig. 19.

war für mich stets besonders problematisch, eben wegen seines regelmäßigen Auftretens und der nur geringen Schwankung in der Schiefelage seiner Flächen. Am ehesten hätte ich es als eine Folge der Lamellenschiebung erklären können, aus {4011} hervorgegangen. Sollte es tatsächlich bei der Proportionierung des Lamellensystemes eine Rolle spielen, so wird dadurch sein Auftreten noch rätselhafter, denn es muß dann schon vor der Entstehung der Lamellen in seiner endgültigen Steilheit vorhanden gewesen sein.

Wenn also die Verhältnisse hier nicht ganz geklärt sind, so besteht doch keinerlei Widerspruch mit der oben vertretenen Gesamtauffassung und Erklärung der Opaloptik.

14. Über die substantielle Natur der Kristallrelikte im Opal.

Irgendwelche Angaben über die substantielle Natur der beschriebenen Reliktssysteme kann ich nicht machen. Wahrscheinlich handelt es sich um reine Abbildungen. Bei der Röntgenuntersuchung machten sich kristallisierte Bestandteile nicht bemerkbar.

Mit durchfallendem Licht bekommt man wohl, insbesondere von sehr feinkörnigen schlierigen Opalen (White Cliffs) eine deutliche Aufhellung. Diese hat aber mit normalen Interferenzfarben doppelbrechender Medien nichts zu tun. Es handelt sich einfach um schwache Opalreflexe an günstig gelagerten Körnchen. Irgendein Zusammenhang zwischen den normalen Auslöschungsrichtungen von Calcitkörnern besteht nicht, die Farben sind typische Opalfarben (reine Spektralfarben).

Calcium wird bei Opalanalysen nur in einigen wenigen Fällen in größeren Mengen angegeben. Gerade bei Edelopalen scheint es im allgemeinen fast ganz zu fehlen. Bei einem an und für sich stets unreinen Gel würde ein geringer Calciumgehalt sowieso nicht gar so viel aussagen.

Vorderhand scheint es mir immer noch am wahrscheinlichsten, daß es sich in unserm Falle um ein reines Abbildungsphänomen handelt. Es liegen mir hier einige ausgelaugte, stark lamellierte Calcitkristalle von Auerbach vor, bei denen stellenweise nurmehr ein feinmaschiges Skelett regelmäßiger Ebenen übriggeblieben ist. Von Schweizer Adularen (Cavradi) sind mir übrigens ähnliche Skelette in Erinnerung. In beiden Fällen handelt es sich allerdings um sehr viel gröbere Systeme, als wie wir sie hier brauchen.

Führt der Abbau und Ersatz des Calcits über solche skelettartigen Gebilde, so kann ein optisches System wie das unsrige entstehen, wenn der Brechungsexponent der Opalsubstanz im Verlauf der Ablagerung sich ändert.

Vielleicht bleiben aber wirklich innere Grenzflächen des ursprünglichen Calcits bestehen, es braucht sich gar nicht um Calciumcarbonat-substanz zu handeln, sondern um irgendwelche Verunreinigungen.

Jedenfalls kann aus den von mir unternommenen Untersuchungen nichts über die substantielle Natur der Calcitrelikte ausgesagt werden.

Zusammenfassung.

Die einzelnen hinsichtlich ihrer Farbwirkung homogenen Körner des Edelpals (Leuchtkörner) werden für sich unter dem *U*-Tisch untersucht.

Jedem Leuchtkorn kommt eine Anzahl farbiger Reflexionslagen zu. Die Pole der Reflexionsflächen stehen untereinander in einem hexagyrischen oder hexagyroidischen Verbande.

Aus dieser Anordnung und aus der Art der Verwachsung der Körner untereinander wird geschlossen, daß es sich um Calcitrelikte irgendwelcher Art (evtl. reine Abbildungen) im Kieselsäure-Gel handelt.

Bei den Körnern mit hexagyrischer Anordnung liegt ein ultramikroskopischer Zwillingsbau nach der Basis vor.

Es wurden auch Körner gefunden, die in einer Zwillingsverwachsung nach Art der Wachstumszwillinge untereinander stehen.

Aus dem optischen Verhalten wird die Struktur der farbig-reflektierenden Körner erschlossen. Jeder farbige Reflex kommt durch Braggsche Reflexion an einem Lamellenebenensatz zustande. Durch Vermessung mit Quecksilberlicht wurden für einige Vorkommen genauere Werte für den Abstand verschiedener Ebenensätze ermittelt.

Alle Ebenensätze einer Zone geben mit der Basisebene ein Schnittliniensystem von ein und derselben Gitterkonstante (Fig. 17 u. 18). Durch dieses letztere kommen unter Umständen kontinuierliche Spektren zustande, welche die Einzelreflexe einer Zone verbinden.

Lamellensysteme dieser Art können durch Umschiebung eines gleichmäßigen Rhomboederflächenkomplexes (z. B. Spaltform) nach der Basis zustande kommen.

Jedenfalls müssen wir damit rechnen, daß der Calcit, in gar nicht seltenen Fällen, aus sehr regelmäßig in ultramikroskopischen Abständen sich folgenden Lamellen aufgebaut ist.

Anhang.

Kurze Beschreibung der untersuchten Vorkommen.

Unter besonderer Berücksichtigung der neu erworbenen Anschauungen möchte ich zum Schluß die untersuchten Vorkommen kurz charakterisieren¹⁾.

White Cliffs.

Dieses Vorkommen wurde eingehend von Gürich beschrieben. Ihm lag offenbar ein sehr großes Material, das auch eine geologische Bearbeitung ermöglichte, vor. Er beschreibt den Opal:

»Als Ausfüllung kleiner Sprünge in verschiedenen Gesteinen, z. T. sind es sandstein-, z. T. feldspatreiche durch Opalisierung stark veränderte Gesteine. Als Ausfüllung von Sprüngen und Bohrgängen in opalisiertem Holz. Als Bindemittel in Sandsteinen. Als Versteinerungsmittel von Holz, devonischen krinoiden Stielgliedern, devonischen Brachiopoden, jurassischen Zweischalern, einer Schnecke, von Belemniten, von Saurierknochen. In Form von fast faustgroßen Pseudomorphosen nach radial angeordneten Kristallaggregaten. Ferner liegt eine förmliche Edelopalumachelle vor. Ein grauer kompakter Opalsandstein ist erfüllt von Zweischalern und Spirifer-Fragmenten. Für die Altersbestimmung ist ein deutlicher Tentaculit maßgebend. Der Edelopal beteiligt sich z. T. auch am Zement des grauen Sandsteins. Die eigentümliche Erhaltung des Holzes erinnert an verkalkte Hölzer, indem bei diesen auch zuweilen knollige Partien des Holzes, von konkretionärem Kalkspat umschlossen, bessere Erhaltung der unverdrückten Zellen zeigen, während zwischen den Knollen die Zellen verdrückt und ihre Struktur verwischt ist.«

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß Gürich rein aus der äußeren Struktur des Opals dazu kommt, diesen als eine Calcitpseudomorphose aufzufassen. Exaktere optische Messungen scheint er an seinem Material nicht vorgenommen zu haben.

Sehr charakteristisch für das Vorkommen sind die eigentlichen Harlekinopale. Die Leuchtkornstruktur ist bei diesen ausgesprochen körnig, die gegenseitige Begrenzung der Körner ist genau wie bei einem Marmor (Fig. 20, 21). Solche Pflasteropale findet man in den verschiedensten Farbentwicklungen, auch die sog. schwarzen Opale zeigen für gewöhnlich diese Struktur. Leuchtkorn reiht sich lückenlos an Leuchtkorn. Anscheinend bleiben die Lamellenabstände über recht große Gebiete des Vorkommens gleich; denn im allgemeinen findet man dasselbe optische Verhalten bei allen Körnern eines Handstückes. Allerdings gibt es hier eine interessante Ausnahme. Es sind dies Stücke, bei denen das Pflaster deutlich an eine Grenzfläche des Opalvorkommens anstößt. Hier findet man nicht selten, daß der Farbton der Körner gegen die äußere Rinde hin sich ändert, und zwar ist der Gang dieser

1) Die im folgenden gegebenen Angaben über Korngröße, Kornbeschaffenheit, Bautyp usw. haben insofern nur beschränkten Wert, als mir in keinem Falle ganz klar ist, inwieweit mein — an sich großes — Material Gesamt-Abbilder der einzelnen Vorkommen gibt. In keinem Falle ist mir ein Vorkommen selbst als solches bekannt. Immerhin dürften bei meinen Ausführungen so ziemlich alle im Handel befindlichen Spielarten berücksichtigt sein.

Änderung so, daß man annehmen muß, daß die Lamellen- bzw. Gitterabstände nach außen hin kleiner werden. Es scheint sich also um irgendeine sekundäre Schwindung des Materials zu handeln.

Außerdem findet man sehr viele Stücke, die offenbar ursprünglich eine solche marmorartige Pflasterstruktur aufwiesen, die aber nachträglich durch ein Fließen der Gallerte umgewandelt wurden. Man kann hier mit dem Mikroskop die einzelnen Leuchtkörner meist noch einigermaßen erkennen. Aber sie sind ausgezogen und schlierig miteinander vermengt. Wenn die einzelnen Körner größer sind, so sind sie meist sehr stark undulös. An solchen Stücken hätten natürlich die beschriebenen Gesetzmäßigkeiten nicht gefunden werden können.

Versteinerte Schnecken, Saurierknochen und dgl. lagen mir auch vor. Hier sind oft deutliche Lagebeziehungen zwischen der Schalenstruktur und der Lage der Farbreflexe festzustellen. Für die Knochenreste ist die ungeheure Größe der einzelnen Leuchtkörner (viele cm^3) charakteristisch.

Aber auch in dem reinen Pflasteropal findet man recht große Körner, besonders in den schwarzen Varietäten. Sehr interessant ist auch, daß man oft eine sehr deutliche Regelung der Pflasterkörner rein an der Richtung der reflektierten Farbe erkennen kann. In solchen Fällen leuchtet dann die Mehrzahl der Körner eines solchen Stückes, je nach seiner Lage zum einfallenden Licht, gleichzeitig im selben Farbton auf.

Die Körner der Harlekinopale haben fast immer hexagyrische Reflektogramme mit nur ganz schwachem oder überhaupt fehlendem kontinuierlichem Spektrum (*d-D*-Bautyp Fig. 18). Anders die schwarzen Opale, die meistens gleichmäßige kontinuierliche Spektren in gleichfalls einfach hexagyrischer Gesamtanordnung zeigen (*d*-Bautyp Fig. 17).

Ungarn.

Es wurden verschiedene ungarische Vorkommen untersucht. Vielen Stücken fehlte eine zuverlässige, genauere Fundortsbezeichnung. Bei den meisten Stücken füllt die Edelopalsubstanz kleine Zwickel im zersetzten Ergußgestein aus. Der ungarische Opal ging aus Calcitrümmern sekundärer Entstehung hervor.

Eingehend beschrieben wurden schon die auffallenden, vielseitigen Großwillinge. Neben den einfach hexagyrischen sind die verschiedenen hexagyroidischen Reflexanlagen häufig vertreten. An solchen »rhomboedrischen« Körnern fallen die *Sp*-Rhomboederflächen besonders auf (Fig. 22, 24, 25).

Der Farbton der ungarischen Opale scheint besonders rein zu sein. Es dürfte sich also um ganz besonders gleichmäßig lamellierte Körner handeln. Charakteristisch ist es auch, daß die absoluten Lamellenabstände für alle ungarischen Vorkommen in engen Grenzen gleich sein müssen; denn die Farben von Reflexen gleicher Position sind bei allen ungarischen Vorkommen ziemlich gleich. Dagegen besteht in Hinsicht auf den Lamellierungsbauplastik keine Einheitlichkeit; man trifft sowohl den *d*-Typ wie auch ausgesprochene Vertreter des *d-D*-Typs und alle Übergänge.

Eine feine Mikrotexur, die wahrscheinlich mit den beschriebenen *Sp*-Flächen identisch ist, wurde von O. Bütschli¹⁾ aus ungarischen Vorkommen beschrieben.

Hubertusburg i. Sa., Hyalophan.

Stark poröser Opal. Das Farbenspiel wird erst nach Durchtränken mit einer Flüssigkeit deutlich. Die einzelnen Körner sind groß, sehr schlecht gegeneinander

1) O. Bütschli, N. Jb. Min. 2, 175. 1911.

abgegrenzt und so undulös, daß ein genaues Vermessen unmöglich ist. Immerhin scheint eine Abweichung von der normalen hexagyrischen Anordnung nicht vorzuliegen.

Mexiko.

Die untersuchten mexikanischen Opale zeichnen sich im allgemeinen durch eine geringe spektrale Reinheit der Farben aus. Die einzelnen Körnchen sind meist klein. Die Intensität des reflektierten Lichtes ist nicht so groß als bei den übrigen Vorkommen. Dies alles zusammen macht eine genaue Vermessung schwierig.

Aus der geringen spektralen Reinheit schließen wir auf eine ziemlich unregelmäßige Lamellenfolge. Vor allem aber werden bei diesen Vorkommen die Lamellenabstände sehr groß sein; denn aus den Reflektogrammen müssen wir hier ganz allgemein mit Spektren mindestens dreier Ordnungen rechnen. Im übrigen haben wir ausgesprochene Einzelreflexe, also *d-D*-Bautyp (entsprechend Fig. 18). Reflektogramm Typ 4.

Honduras.

Einzelne sehr schöne, wohlabgegrenzte makroskopisch lamellierte Leuchtkörner in einem gelblichen, stark getrübbten Gel. Kontinuierliche Spektren einfach hexagyrischer Anordnung, Reflektogrammtyp 1a, *d*-Bautyp (entsprechend Fig. 17).

Bulla Creek.

Das bekannte Vorkommen von Opal in Brauneisenerz. Viele Stücke zeigen nur blaue und grüne Reflexe. Das Seite 193 gezeigte komplizierte Reflektogramm 10 kommt durchaus nicht allen vermessenen Körnern zu. Es wurden an einem und demselben Handstück sehr bunte und rein blaugüne Körner vermessen.

Also großer Wechsel im ganzen Lamellierungszustand von Korn zu Korn. Man findet auch beide Bautypen und alle Übergänge auf engem Raum beisammen.

Eingegangen den 6. September 1934.

Über d-Pseudococain-l-Ephedrin-d-tartrat und d-Pseudococain-l-Methylephedrin-d-tartrat.

Von

K. Brückl in München.

(Mit 3 Textfiguren.)

Von der Firma E. Merck, Darmstadt, wurden uns zur kristallographischen Untersuchung zwei neue, klinisch wichtige Präparate zur Verfügung gestellt. Die vorliegende Arbeit enthält die Ergebnisse der goniometrischen und optischen Untersuchungen, sowie die Gitterkonstanten von d-Pseudococain-l-Ephedrin-d-tartrat und d-Pseudococain-l-Methylephedrin-d-tartrat. Die Bestimmung der Raumgruppe, sowie der Versuch einer Atomanordnung soll einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

d-Pseudococain-l-Ephedrin-d-tartrat.

1. Kristallform.

Dünne Tafeln mit achtseitigem Umriß. Die nachfolgende Winkeltabelle ist das Ergebnis der Messungen an neun Kristallen.

Monoklin-domatisch:

$$a : b : c = 1,8939 : 1 : 0,9512; \quad \beta = 107^{\circ}21'.$$

Die Kristalle zeigten die Formen $a \{100\}$, $a' \{100\}$, $m \{110\}$, $\mu \{110\}$, $o \{111\}$, $\omega \{111\}$, $c \{001\}$, $c' \{001\}$, $r \{101\}$; nur an zwei Kristallen wurde außerdem noch $d \{101\}$ und $r' \{101\}$ beobachtet. Stets tafelig nach $a \{100\}$. Kantenlänge bis zu 10 mm, Dicke bis zu 2 mm.

Die Zugehörigkeit zur monoklin-domatischen Klasse folgt aus den Flächenkombinationen der untersuchten Kristalle. Zur einwandfreien Bestimmung der Klassenzugehörigkeit wurden mehrere Kristalle mittels Natronlauge geätzt. Auf $a \{100\}$ erschienen Ätzfiguren mit deutlich polarer Achse. Die Form der erhaltenen Ätzfiguren entsprach etwa einer Kombination (010) und (0 $\bar{1}$ 0), an einem Ende mit (001), am anderen Ende mit (111) und ($\bar{1}\bar{1}$) als Begrenzung. Die Orientierung der Ätzfiguren auf $a' \{100\}$ bewies das Fehlen einer zweizähligen Symmetrieachse. — Vollkommene Spaltbarkeit nach $a \{100\}$.

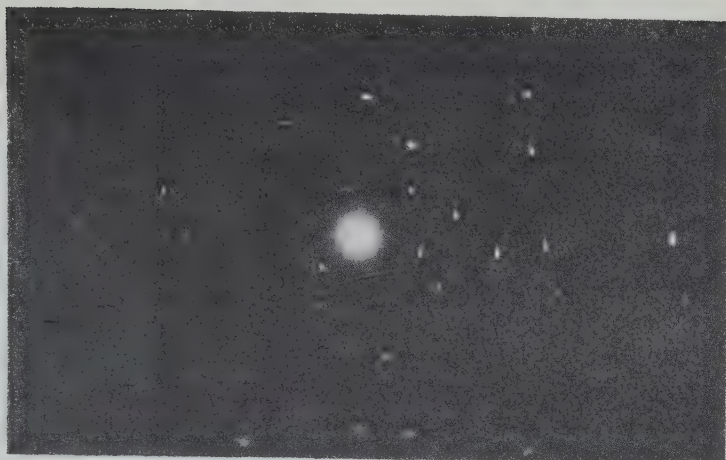


Fig. 2.

Der Identitätsabstand für die Richtung $[110]$ wurde zu $21,3$ bestimmt. Aus den oben angegebenen Gitterkonstanten berechnet sich zu $21,34 \text{ \AA}$. Das Elementarparallelepiped ist also nicht flächzentriert, sondern einfach primitiv. Translationsgruppe Γ_m . Die möglichen Raumgruppen sind C_s^1 und C_s^2 .

d-Pseudococain-l-Methylephedrin-d-tartrat.

1. Kristallform.

Wohl ausgebildete Prismen von etwa 8 mm Länge und 4 mm Dicke. Es wurden elf Kristalle vermessen. Die Mittelwerte der gemessenen Winkel sind in der Tabelle aufgeführt.

Monoklin-domatisch:

$$a : b : c = 2,0145 : 1 : 0,9446; \quad \beta = 98^\circ 42'.$$

Beobachtete Formen $a \{100\}$, $a' \{\bar{1}00\}$, $m \{110\}$, $\mu \{\bar{1}10\}$, $c \{001\}$, $c' \{00\bar{1}\}$, $q \{011\}$, $r \{101\}$; weniger häufig treten auf $n \{210\}$, $z \{\bar{2}10\}$, $b \{010\}$; selten $r' \{\bar{1}01\}$, $s \{401\}$, $d \{\bar{1}01\}$. Die Kristalle sind stets nach der b -Achse verlängert, teils prismatisch, teils herrscht $a \{100\}$. Die Basis c weist an allen Kristallen eine intensive, enge Riefung parallel der b -Achse auf und kann hieran erkannt werden. Die vermessenen Flächen s und d , deren parallele Gegenflächen nicht beobachtet werden konnten, rechtfertigen die Zuordnung zur monoklin-domatischen Kristall-

klasse. Die mit Natronlauge erzeugten Ätzfiguren gestatteten keine einwandfreie Symmetriestimmung. — Die Kristalle besitzen vollkommene Spaltbarkeit nach $a \{100\}$.

Winkeltabelle.

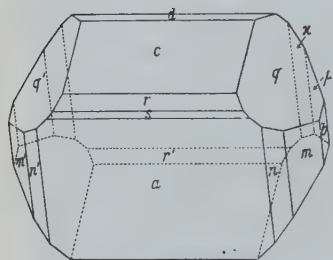


Fig. 3.

Berechnet:	Beobachtet:
$a : m = (100) : (110) = \text{—}$	* 63° 20'
$a : c = (100) : (001) = \text{—}$	* 81 18
$c : q = (001) : (011) = \text{—}$	* 43 02
$a : r = (100) : (101) = 57^\circ 54'$	57 15
$a : s = (100) : (401) = 26 00$	24 39
$c : d = (001) : (\bar{1}01) = 26 31$	28 14
$c : m = (001) : (110) = 86 07$	86 14
$r : m = (101) : (110) = 76 12$	74 00
$r : q = (101) : (011) = 47 52$	46 45
$a : n = (100) : (210) = 45 12$	45 20

2. Optische Untersuchung.

Optisch zweiachsig. Auf $a \{100\}$ kantenparallele Auslöschung. Ebene der optischen Achsen ist $b \{010\}$. Auf der Fläche $a \{100\}$ tritt eine optische Achse aus, schief geschnitten mit etwa 20°. Die eine optische Achse bildet demnach mit der c -Achse einen Winkel von 70° im Winkel β . Starke Dispersion. (Geneigte D.)

3. Gitterkonstanten.

Die Berechnung von Drehdiagrammen lieferte für die Richtungen der drei kristallographischen Achsen die folgenden Längen:

$$a = 19,62 \text{ \AA},$$

$$b = 9,76 \text{ \AA},$$

$$c = 9,61 \text{ \AA}.$$

Hieraus folgt das Achsenverhältnis

$$a : b : c = 2,0102 : 1 : 0,9846.$$

Die Übereinstimmung mit dem auf goniometrischem Wege ermittelten Achsenverhältnis ist befriedigend. Das Volumen des Elementarkörpers beträgt 1819,0 Å³. Das spezifische Gewicht wurde nach der Schwebemethode mittels Acetylentetrabromid bestimmt. $s = 1,291$.

Nach den bekannten Formeln berechnet sich für die Anzahl der Moleküle der Zusammensetzung $C_{32}H_{44}O_{11}N_2 + 2 H_2O$ im Elementarbereich der angegebenen Dimensionen der Wert $Z = 2,11 \sim 2$.

Will man die beiden Stoffe in kristallographischer Hinsicht miteinander in Vergleich setzen, so ist von vorneherein zu erwarten, daß durch die Einfügung einer Methylgruppe in die Aminogruppe des Ephedrins die kristallographischen Daten nicht allzusehr beeinflusst werden. Wenn auch der Kristallhabitus der untersuchten Körper sehr verschieden ist, lassen sich doch eine Reihe verwandtschaftlicher Merkmale aufzeigen.

Die Zone der Vertikalprismen besitzt in beiden Fällen pseudo-hexagonalen Habitus. Der Winkel $a : m = (100) : (110)$ beträgt $61^{\circ}03'$ und $63^{\circ}20'$. Dementsprechend ist auch das Achsenverhältnis beider Stoffe sehr ähnlich. Ein Vergleich der Winkeltabellen und der wichtigsten Flächenformen, die an beiden Stoffen beobachtet werden konnten, erweist vollends die engen kristallographischen Beziehungen.

Beide Stoffe besitzen nach $a\{100\}$ vollkommene Spaltbarkeit und zeigen auch ähnliche kristalloptische Verhältnisse. Besonders zu betonen ist die starke Dispersion. Nur der Winkel der optischen Achsen ist verschieden oder mindestens liegen die optischen Achsen verschieden in der Achsenebene. Auch das spezifische Gewicht beider Stoffe zeigt weitgehendste Übereinstimmung. Schließlich besteht in den Gitterkonstanten nur in bezug auf die a -Achse eine nennenswerte Differenz. Durch Substitution eines Wasserstoffatoms der Aminogruppe durch die Methylgruppe wird die a -Achse um $0,72 \text{ \AA}$ länger. In der Literatur fand ich diesbezüglich nur zwei Angaben: K. Yardley¹⁾ bestimmte den Durchmesser der Methylgruppe zu $\sim 2,5 - 3,0 \text{ \AA}$. G. W. Stewart und E. W. Skinner²⁾ fanden, daß bei primären Alkoholen ein CH_3 in der Seitenkette den Durchmesser des Moleküles um $0,6 \text{ \AA}$ vergrößert. Dieser letztere Wert reicht nahe an den von mir gefundenen heran. Es bleibt allerdings die Frage offen, ob die an solch einfachen Körpern ermittelten Zahlenwerte ohne weiteres auf derartig kompliziert gebaute Moleküle wie die der Alkaloide übertragen werden können.

Für die Herstellung der Röntgenaufnahmen spreche ich auch an dieser Stelle Herrn Dr. F. Mußgnug meinen verbindlichsten Dank aus.

Mineralogisches Institut, Universität München.

Eingegangen am 28. September 1934.

1) K. Yardley, An X-ray study of some simple derivatives of ethane. Part. II. Pr. Roy. Soc. (A) **118**, 485—497. 1928.

2) G. W. Stewart und E. W. Skinner, X-ray diffraction in liquids: A comparison of certain primary alcohols and their isomers. Physic. Rev. (2) **31**, 1—9. 1928.

Die Struktur der einfachen Polypeptide des Glycins.

Von

F. V. Lenel in Heidelberg.

(Mit 1 Textfigur.)

Die Elementarkörper der einfachen Polypeptide des Glycins werden nach Messungen von Bernal und eigenen Messungen zusammengestellt. Die ungefähre Orientierung der Moleküle im Elementarkörper wird angegeben, wobei die Struktur des Grundkörpers zugrunde gelegt wird und die Daten für die Elementarkörperkanten und einige wichtige Intensitätseffekte herangezogen werden.

Der Weg zum Aufbau der hochpolymeren Eiweißmoleküle führt von den Grundkörpern der Aminosäuren über die einfachen Polypeptide. Die Struktur der einfachsten Aminosäure, des Glycins, ist in einer von J. Hengstenberg und dem Verfasser veröffentlichten Arbeit¹⁾ aufgeklärt worden. Dabei wurde versucht, die Anordnung der Moleküle bis auf die Lage der einzelnen Atome im Elementarkörper festzulegen. Ein solcher Versuch ist schon bei den einfachsten Polypeptiden nicht mehr möglich. Wenn daher im folgenden etwas über die Struktur der einfachen Polypeptide des Glycins ausgesagt werden soll, so muß ich mich darauf beschränken, die ungefähre Lage der Polypeptidmoleküle im Elementarkörper anzugeben. Zu diesem Zwecke habe ich die Struktur des Grundkörpers, des Glycins, zugrunde gelegt, die Änderung der Elementarkörperkanten von einem Gliede der Reihe zum anderen betrachtet und die wichtigsten, beobachteten Intensitätseffekte herangezogen.

Gleichzeitig mit mir untersuchte Bernal eine Reihe von Polypeptiden des Glycins und beschrieb sie kurz²⁾. In der Tabelle sind deshalb die Daten für alle bis jetzt gefundenen Modifikationen des Glycins, des Glycylglycins und des Diglycylglycins zusammengestellt. Was bei der Betrachtung der Polypeptide sofort auffällt, ist ihr Auftreten in mehreren Modifikationen. Diese Mannigfaltigkeit wird vielleicht durch die Annahme erklärt, daß die im gelösten Zustand frei gegeneinander drehbaren Aminosäurereste sich beim Übergang in den Gitterverband verschieden

1) J. Hengstenberg und F. V. Lenel, Z. Krist. 77, 424. 1931.

2) J. D. Bernal, Z. Krist. 78, 363. 1931.

zueinander einstellen können. Damit hängt andererseits wohl auch zusammen, daß mit steigendem Molekulargewicht der Glieder die Kristallisationsfähigkeit rasch abnimmt. Während nämlich das Dipeptid fast noch so leicht in großen Kristallen zu erhalten ist, wie das Glycin, ist das Diglycylglycin nur unter Einhaltung bestimmter Vorschriften zur Bildung übermikroskopischer Kristalle zu bringen. Das Tetrapeptid Triglycylglycin kristallisiert nicht einmal mehr in mikroskopischen Individuen¹⁾.

Das von mir untersuchte α -Glycylglycin wurde nach einer gegen die Angaben Emil Fischers²⁾ etwas modifizierten Vorschrift dargestellt³⁾. Um zur röntgenographischen Untersuchung passende Kristalle zu erhalten, läßt man eine heiß gesättigte Lösung des Präparates langsam abkühlen. Man erhält tafelige Kristalle mit nicht vermeßbaren Begrenzungsflächen 110 und $\bar{1}\bar{1}0$. Die Kristallform ist makroskopisch noch nicht bestimmt worden. Der in der Tabelle aufgeführte Elementarkörper wurde aus Schichtlinien- und Weißenbergaufnahmen um 100 und 010 bestimmt. — Die Präparate von Diglycylglycin wurden über das Chloracetylglycylglycin nach den Vorschriften von E. Fischer dargestellt⁴⁾. Zur Züchtung vermeßbarer Kristalle läßt man eine heiß gesättigte Lösung des Präparates in Wasser langsam abkühlen. Dabei wurden bei verschiedenen Versuchen zwei verschiedene Modifikationen α und β erhalten. Beide zeigen nadel- bis säulenförmigen Habitus. Die Terminalflächen sind nie ausgebildet, so daß mir nur Schichtlinien- und Weißenbergaufnahmen um die Nadelachse als Drehachse gelangen, aus denen die Elementarkörperkanten bestimmt wurden.

Betrachten wir die in der Tabelle wiedergegebene Reihe der Modifikationen hinsichtlich der Länge ihrer Elementarkörperkanten, so können wir verschiedene Typen unterscheiden. Der erste Typ hat eine lange b -Kante von 11,9 Å beim Glycin und 9,5 Å beim α -Glycylglycin; die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper beträgt 4. Zu diesem Typ ge-

1) E. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 2503. 1904. Wie sich aus Debye-Scherrerdiagrammen ergab, ist aber das Tetrapeptid wie das Hexapeptid und selbst die höchsten synthetisch dargestellten Polypeptide submikroskopisch kristallisiert (vgl. F. V. Lenel, Naturw. 19, 19. 1931).

2) E. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 607. 1905.

3) Die Vorschrift wurde von Frl. C. C. Molster ausgearbeitet und wird demnächst veröffentlicht werden. Frl. Molster hat für mich die Präparate von Glycylglycin und Diglycylglycin dargestellt, wofür ich ihr auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen möchte.

4) E. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 2983. 1903; 37, 2500. 1904; 39, 2931. 1906.

Tabelle der einfachen Polypeptide des Glycins.

Name	Formel	Kristall- system	Gruppe	a in Å	b in Å	c in Å	β	Anzahl der Moleküle im Elementar- körper	Dichte	Untersucht von
α -Glycin	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	monoklin	C_2^5 2_a	5,1	11,9	5,43	$111\frac{1}{2}^\circ$	4	4,61	H. u. L. ¹⁾ , B. ²⁾
β -Glycin	»	»	C_2^5 2_a	5,18	6,18	5,29	$114^\circ 20'$	2		B. ²⁾
α -Glycylglycin ³⁾	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$	»	C_2^5 2_a	7,76	9,46	7,67	$99\frac{1}{2}^\circ$	4	4,57 ⁴⁾	B. ²⁾ , L.
β -Glycylglycin	»	»	C_2^5 2_a	17,3	4,65	8,4	$125^\circ 20'$	4		B. ²⁾
γ -Glycylglycin	»	»	C_2^5 2_a	8,1	9,36	7,7		4		B. ²⁾
α -Diglycylglycin	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$	»	C_2^5 2_a	8,53	4,3	11,4	$105\frac{1}{2}^\circ$	2	4,569 ⁴⁾	L.
β -Diglycylglycin	»	»								L.
Diglycylglycindihydrat	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH + 2H_2O$	rhombisch	C_2^5 2_a	14,6	4,79	11,67	$105\frac{1}{2}^\circ$	4	4,57 ⁴⁾	B. ²⁾
[d-Alanyl]glycin ⁵⁾	$NH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$	monoklin		5,29	11,67	5,47	$101\frac{1}{2}^\circ$	2	4,435 ⁶⁾	L.]

1) J. Hengstenberg und F. V. Lenel, l. c. 2) J. D. Bernal, l. c.

3) Die von Bernal angegebenen Daten für a, c und β weichen von meinen ab, da ich dem Kristall eine andere Aufstellung gegeben habe. Bei der von mir benutzten Aufstellung treten gewisse Gesetzmäßigkeiten besser hervor; im übrigen ist aber die Aufstellung nur eine Sache der Übereinkunft.

4) Bestimmt nach der Schwebemethode in einer Mischung von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

5) Das benutzte Präparat von d-Alanyl]glycin entstammt dem Bestand E. Fischers und wurde vor längerer Zeit von Herrn Dr. Hermann O. L. Fischer in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt.

6) O. Kratky u. S. Kuriyama, Z. physikal. Ch. (B) 11, 372. 1931.

hören das α -Glycin, das α -Glycylglycin und wahrscheinlich das γ -Glycylglycin. Die b -Kantenlänge des zweiten Typs ist nur etwa halb so groß, wie die des ersten Typs, a - und c -Kantenlänge unterscheiden sich nicht wesentlich; die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper ist nur 2; hierher sind β -Glycin und α -Diglycylglycin zu rechnen. Der dritte Typ unterscheidet sich vom zweiten dadurch, daß die a -Kantenlänge etwa verdoppelt und dementsprechend die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper auf 4 gestiegen ist; die Vertreter des dritten Typs sind β -Glycylglycin und β -Diglycylglycin.

Von dem Repräsentanten des ersten Typs, dem α -Glycin, wissen wir, daß seine Struktur sich als ein Gitter von 4 Molekülschichten im Elementarkörper senkrecht zur b -Achse beschreiben läßt. Das β -Glycin, ein Beispiel für den zweiten Typus, unterscheidet sich vom α -Glycin dadurch, daß wegen der Erniedrigung der Symmetrie von C_{2h}^6 auf C_s^2 die Verknüpfung der ersten und zweiten mit der dritten und vierten Molekülschicht durch die zweizählige Schraubenachse wegfällt. Wir haben also ein Zweischichtengitter vor uns. Um nun die Struktur von α -Glycylglycin zu erklären, vergleichen wir die Aufnahmen mit denen des α -Glycins. Dabei fällt zunächst auf, daß auf den Diagrammen des α -Glycylglycins, wie auf denen des α -Glycins, 040 der stärkste Reflex ist. Wir dürfen also annehmen, daß das α -Glycylglycin, wie das α -Glycin, ein Vierschichtengitter besitzt. Der Abstand der Schichten ist aber von 2,97 Å beim Glycin auf 2,37 Å beim Glycylglycin zurückgegangen. Das α -Diglycylglycin ist wahrscheinlich wie das β -Glycin ein Zweischichtengitter; der Schichtabstand ist gegenüber dem α -Glycylglycin wiederum gesunken auf 2,15 Å. Dieses Zusammenrücken der Schichten wird plausibel, wenn man berücksichtigt, daß mit zunehmendem Molekulargewicht die Anzahl der sich anziehenden $>C=O$ und $>NH$ -Gruppen steigt und die Anzahl der sich abstoßenden benachbarten $-COOH$ -Gruppen sich verringert. Der Verkürzung in der b -Richtung entspricht naturgemäß eine stärkere Raumbeanspruchung in der a - und c -Richtung.

Als nächste Frage haben wir zu entscheiden, wie die Polypeptidmoleküle in den Schichten orientiert sind. Dazu betrachten wir die Weißbergdiagramme der Reflexe $h0l$ (Äquator um 040). Bei α -Glycylglycin erscheint als stärkster Reflex dieses Diagrammes 20 $\bar{1}$, bei α -Diglycylglycin 200. Während also das Glycinmolekül sich entlang der Richtung 10 $\bar{1}$ erstreckt, ändert sich die Längsrichtung der Polypeptidmoleküle von Glied zu Glied der Reihe (vgl. die Figur); die α -Glycylglycinmoleküle liegen in der Richtung 20 $\bar{1}$, die α -Diglycylglycinmoleküle entlang der c -Richtung des Gitters. Dasselbe Ergebnis lesen wir aus der Ver-

längerung der a - bzw. c -Kanten des Elementarkörpers, die die Vergrößerung des Moleküls in einer gewissen Richtung widerspiegeln; z. B. ist c des α -Diglycylglycins 11,4 Å gegenüber 7,67 des α -Glycylglycins. Aus dieser Vergrößerung dürfen wir aber wiederum schließen, daß die Polypeptidmoleküle ziemlich gerade gestreckt im Gitter angeordnet sind¹⁾. Auch die Intensitätsverteilung in den verschiedenen Ordnungen der

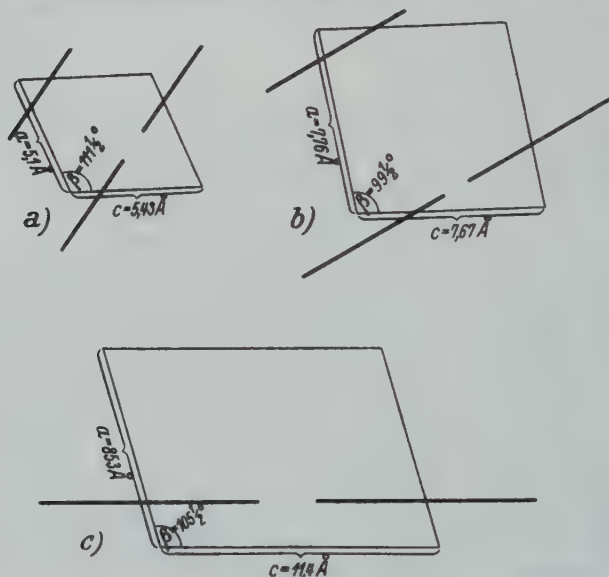


Fig. 1. Lage der Moleküle in einer der Schichten a) des Vierschichtengitters von α -Glycin (vgl. J. Hengstenberg und F. V. Lenel l. c. Fig. 2 S. 434), b) des Vierschichtengitters von α -Glycylglycin, c) des Zweischichtengitters von α -Diglycylglycin.

Fläche 001, z. B. beim α -Diglycylglycin bestätigt diesen Schluß. Wir finden nämlich, daß von den Reflexen 001 003 und 004 die stärksten sind. Das entspricht der Unterteilung des Moleküls in die 3 Glycinreste, wobei der erste und der dritte wegen der Endgruppen länger sind.

Über die Strukturen des dritten Typs, das β -Glycylglycin und das β -Diglycylglycin sind nicht so sichere Aussagen möglich, weil bei ihnen eine analoge Modifikation für den Grundkörper fehlt. Wahrscheinlich bestehen auch diese Strukturen aus Zweischichtengittern senkrecht zur b -Achse. Während aber in den Gittern des zweiten Typs senkrecht zur a -Achse nur 2 Moleküle angeordnet sind, haben wir bei den Struk-

1) Dieselbe Tatsache nennt Bernal einen »trans«-Charakter der Polypeptidketten. (Bernal l. c. S. 369).

turen des dritten Typs eine Verdoppelung des Elementarkörpers in der Richtung der a -Achse anzunehmen, so daß senkrecht zur a -Achse 4 Moleküle im Elementarkörper liegen. Im β -Diglycylglycin z. B. sind die 4 Moleküle längs der Richtung 201 (402 stärkster Reflex des $h0l$ -Weißbergdiagramms) angeordnet.

Bernal gibt in seiner Arbeit noch das in der Tabelle aufgeführte Diglycylglycindihydrat an, das mit seinem extrem großen c - und extrem kleinen a -Wert offenbar einem anderen Typus als die anderen Polypeptide des Glycins angehört. Auch das von mir untersuchte und im Hinblick auf die Struktur des Seidenfibroins wichtige d -Alanylglycin scheint kein den Polypeptiden des Glycins entsprechendes Schichtengitter zu haben, da nur zwei Moleküle im Elementarkörper enthalten sind und trotzdem die b -Kante 11,7 Å lang ist.

Fassen wir die Ergebnisse kurz zusammen: Wir haben uns die Polypeptide des Glycins im Gitterverband ihrer kristallinen Modifikationen als langgestreckte Ketten vorzustellen, die teils durch van der Waalsche, teils durch elektrostatische Kräfte der polaren Gruppen verknüpft sind. Die Moleküle sind in Schichten angeordnet, deren Abstand mit steigender Zahl der Kettenglieder abnimmt; innerhalb der Schichten können wir für die einzelnen Polypeptide gewisse Molekülrichtungen festlegen, die sich von Glied zu Glied der Reihe ändern. Betrachten wir die verschiedenen Modifikationen zusammen, so lassen sie sich trotz gewisser Ausnahmen in ein System einordnen. Vielleicht ist es später einmal möglich, die gewonnenen Resultate bei der Untersuchung komplizierter Eiweißstrukturen nutzbringend zu verwerten.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Heidelberg ausgeführt.

Eingegangen am 28. September 1934.

Reine Diskontinuumskristallographie.

Von

H. Heesch in Göttingen.

(Mit 17 Figuren.)

Die Kristallsymmetrien sind zu beschreiben ohne Heranziehung anderer Punkte des Raumes als der Gitterpunkte.

	Seite
§ 1. Grundgedanke	230
§ 2. Lineare Diskontinua	233
§ 3. Diskontinuumskristallographie der Ebene	234
1. Allgemeines Gitter	235
2. Einige Eigenschaften der symmetrischen Gitter	236
3.—5. Die Gruppen der symmetrischen Gitter	238
6. Fragestellungen für den n -dimensionalen Raum	240
7. Beispiele	241

§ 1. Grundgedanke.

Bei der anschaulichen Beschreibung der 230 Raumgruppen wird in allen mir bekannten Darstellungen etwa folgendermaßen verfahren: Es wird eines der 14 Punktgitter zugrundegelegt, das die gewünschte Symmetrie hat. In die Elementarzelle dieses Gitters wird ein willkürlich geneigtes Ebenenstück, das »Pedion«, oder ein »Punkt allgemeiner Lage« oder eine unsymmetrische Elementarfigur gesetzt. Hierdurch wird die ursprünglich hochsymmetrische Elementarzelle völlig unsymmetrisch; man hat den Ausgangspunkt geschaffen für das nunmehrige sukzessive Ausüben der Symmetrioperationen, wodurch man alle Raumgruppen, die mit dem gewählten Gitter verträglich sind, erhalten kann.

Die Geometrie der Kristalle ist eine typische Diskontinuumstheorie. Die beschriebene Art, die hohe Gittersymmetrie zwecks späteren stufenweisen Wiederaufbaus durch eine allgemeine Figur zu zerstören, ist aber eine Anleihe bei Kontinuumsmethoden: Man benutzt Punkte (wenn auch im Falle des „Punktes allgemeiner Lage“ nur einen Punkt) des euklidischen Raumes, die beliebige Koordinaten in bezug auf die Gitterpunkte haben. Dieser der Kristallographie wesensfremde Rest kann vermieden werden, wenn wir die Existenz anderer als der Gitter-

punkte für die Beschreibung der Kristalle ignorieren. Wir arbeiten vielmehr in einem Raume, der die fundamentale Eigenschaft der Stetigkeit des gewöhnlichen Raumes nicht besitzt, sondern nur aus den einzelnen Punkten des (frei wählbaren, dann aber für die Dauer der Betrachtung) festen Gitters besteht.

Folgender andere Zug der bisherigen Beschreibungsart ist bereits »diskontinuierlicher Natur«, weshalb wir ihn auch verwenden und systematisch ausbauen werden: Das Kontinuum der Punkte in einer Elementarzelle zerfiel in 2 Punktmengen, in die Punkte der verwendeten Elementarfigur und in die von ihr freigelassenen Punkte. So werden wir auch in unserm diskreten Punktraum 2 Klassen unterscheiden, »besetzte« und »leere«. In einem durch seine Punkte realisierten Gitter sind ja von Hause aus zunächst alle Punkte gleichwertig, also ist hier nur eine Klasse möglich. Wir müssen also die Elementarzelle vergrößern, indem wir statt der Gitterkonstanten $a, b, c = 1_a, 1_b, 1_c$ ganze Vielfache davon, N_a, N_b, N_c wählen. Wir sprechen dann vom Diskontinuum $N_a \times N_b \times N_c$. In diesem neuen Diskontinuum gibt es $2^{N_a N_b N_c}$ Möglichkeiten, die $N_a N_b N_c$ Punkte einer Elementarzelle zu besetzen oder freizulassen. Jede einzelne davon nennen wir eine Besetzung oder eine Konfiguration oder eine Ausstreuung. — Letzterem Namen liegt dabei die naheliegende Vorstellung zugrunde, daß wir über das ursprünglich leere Gitter Kugeln austreuen, die in gewissen Gitterpunkten hängen bleiben, andere hingegen frei lassen.

Statt der Alternative »besetzt-unbesetzt« könnte man bei Ausstreungen von irgendeiner anderen Alternative sprechen, z. B. Besetzung mit positiv oder negativ geladenen Atomen. Nicht einmal an eine Alternative überhaupt ist man gebunden, sondern kann eine willkürliche Anzahl z von Gitterpunktsklassen unterscheiden, wobei es dann $z^{N_a N_b N_c}$ Ausstreungen gibt. Bei einer solchen Ausstreuung wollen wir alle Punkte als besetzt mit einem Punkte aus einer der z Klassen rechnen, was keine Beschränkung bedeutet. Denn die Punkte der z -ten Klasse können wir als Lückenfüller einer Ausstreuung bei $z = 1$ Klassen, in der leere Stellen gestattet waren, auffassen. Der Fall $z = 2$ (einfache Alternative) entspricht aber genau der bisherigen Beschreibung der Raumgruppen; er wird uns vorwiegend zu beschäftigen haben. Erst bei der Anwendung dieser Deduktion auf die realen Kristalle werden die Fälle $z > 2$ gebraucht.

Entsprechend unserm Ziel, der Reinheit der Methode, haben wir uns auf die Punktverwirklichung von Gittern beschränkt. Verwandte Fragestellungen ergeben sich bei Betrachtung der durch Stücke von

Geradenscharen realisierten Gitter. Vermöge der geometrischen Dualität bieten die weiteren Fälle der Gitterrealisierung durch Stücke von Ebenenscharen oder Raumstücke nichts wesentlich Neues. — Auch die Betrachtung von Ausstreungen ohne Translationssymmetrie unterlassen wir, da uns hier nur die Anwendung auf die Kristallographie interessiert.

Ein durch Punkte realisiertes Raumgitter kristallisiert stets in derjenigen holoedrischen Raumgruppe, die seinem Kristallsystem entspricht und dabei die geringstmögliche Anzahl Gleit- und Schraubkomponenten hat. Es kristallisieren nämlich

Γ (trikl. Gitter)	in der Raumgruppe \mathcal{G}_i		
Γ_m (mon. G., einfach)	«	«	\mathcal{G}_{2h}^1
Γ'_m (mon. G., zentriert)	«	«	\mathcal{G}_{2h}^3
Γ_o (rhomb. G., einf.)	«	«	\mathcal{B}_h^1
Γ'_o (rhomb. G., basisztr.)	«	«	\mathcal{B}_h^{19}
Γ''_o (rhomb. G., alls. flz.)	«	«	\mathcal{B}_h^{23}
Γ'''_o (rhomb. G., raumztr.)	«	«	\mathcal{B}_h^{25}
Γ_h (hexagonales G.)	«	«	\mathcal{D}_{6h}^1
Γ_{rh} (rhomboedr. G.)	«	«	\mathcal{D}_{3d}^5
Γ_q (tetr. G., einf.)	«	«	\mathcal{D}_{4h}^1
Γ'_q (tetr. G., ztr.)	«	«	\mathcal{D}_{4h}^{17}
Γ_c (kub. G., einf.)	«	«	\mathcal{D}_h^1
Γ'_c (kub. G., flz.)	«	«	\mathcal{D}_h^5
Γ''_c (kub. G., innenz.)	«	«	\mathcal{D}_h^9

Wir wissen, daß alle diese Symmetrien durch den Einbau des Pedions in \mathcal{G}_1 verwandelt werden. Bei sehr großer Elementarzelle $N_a \times N_b \times N_c$ läßt sich jedes Pedion, überhaupt jede unsymmetrische Elementarfigur beliebig gut durch die Gitterpunkte des ursprünglichen Gitters $a \times b \times c$ approximieren. Es wird also bei Vergrößerung¹⁾ der Zelle von $1_a \times 1_b \times 1_c$ aus für ein bestimmtes Tripel $N_a \times N_b \times N_c$ erstmalig möglich sein, alle anderen, niedere und hohe Symmetrien in einem bestimmten Gitter durch Ausstreungen zu verwirklichen. Bei dieser Erklärung ist nur die Größe der erstmalig ausreichenden Zelle eindeutig bestimmt, d. h. die Zahl $N_a N_b N_c = N$. Es ist natürlich denkbar, daß mehrere

1) Augenscheinlich kommt die Vervielfältigung der Translationsabstände $1_a \times 1_b \times 1_c$ zu $N_a \times N_b \times N_c$ auf dasselbe hinaus wie eine Unterteilung der ursprünglichen Gitterkonstanten in bez. N_a, N_b, N_c -Teile. Wir bevorzugen die erstere Sprechweise und sprechen von dem Diskontinuum $N_a \times N_b \times N_c$ über dem Grund- oder Urdiskontinuum $1_a \times 1_b \times 1_c$.

verschiedene Zerspaltungen dieser Zahl N in drei Faktoren zu ebenso vielen verschiedenen Formen einer brauchbaren Zelle führen. Als Eigentümlichkeit heben wir sogleich hervor, daß das Zahlentripel M_a, M_b, M_c , bei dem sich erstmalig die unsymmetrische Raumgruppe \mathfrak{C}_1 verwirklichen läßt, bei hochsymmetrischen Gittern kleiner ist als das Tripel N_a, N_b, N_c , bei dem sich erstmalig alle Raumgruppen des betreffenden Gitters realisieren lassen. Wegen dieses Umstandes ist es nicht ganz richtig, zu sagen, die Beschreibung der Kristallsymmetrien erfolge in der reinen Diskontinuumstheorie in umgekehrter Reihenfolge wie bisher, wo man von \mathfrak{C}_1 sukzessive zu den Holoedrien aufstieg. Nur die Richtung ist umgekehrt, indem jetzt die Holoedrien als das Primäre auftreten.

§ 2. Lineare Diskontinua.

Das Gesagte wollen wir näher verfolgen, zunächst am einfachen Beispiel linearer Gitter mit der Gitterkonstanten $a = 1$. Dieses Gitter hat in den Gitterpunkten und in der Mitte der Lücken eine Spiegelebene senkrecht zu seiner eigenen Erstreckung. Diese Raumgruppe ist die lineare Holoedrie C_{1,k^1} . Außer ihr ist nur noch die unsymmetrische



Figg. 1, 2. $C_{1,k}$.

Raumgruppe $C_{1,k}$ vorhanden, die nach bisheriger Methodik etwa durch einen Pfeil, ausgehend von jedem Gitterpunkt mit Richtung auf den Nachbarn, immer in der gleichen Richtung, zu veranschaulichen wäre (Fig. 1). Wir fragen nach der kleinsten Zahl N , in deren Diskontinuum diese unsymmetrische Raumgruppe verwirklicht werden kann und finden, daß das erstmalig für $N = 6$ eintritt (Fig. 2).

Für manche Zwecke ist es bequem, das Diskontinuum N zu dem mit N äquidistanten Teilpunkten versehenen Kreise aufzurollen. Bei symmetrischen Ausstreuungen gibt es dann einen Durchmesser, der Symmetrielinie ist.

Ist $N = p$ eine Primzahl, so gibt es unter den 2^N , allgemein: unter den z^N Ausstreuungen

$$\Phi(p) = z^p - z$$

von genau der Translationsperiode p , da ja z Ausstreuungen immer die Periode 1 haben. Allgemein bezeichne $\Phi(N)$ die Anzahl Ausstreuungen

1) Symbolik von C. Hermann, Ketten- und Netzgruppen, Z. Krist. 69, 254.

von genau der Translation N . Sind $N_1 = 1, N_2, \dots, N_r = N$ die Teiler von N , so ist rekurrent

$$\Phi(N) = z^N - \sum_{e=1}^{r-1} \Phi(N_e), \quad (1)$$

wobei die Summe über die Teiler von N mit Ausschluß von N selbst zu erstrecken ist. Zu einer beliebigen unter diesen $\Phi(N)$ Ausstreuungen gehören $N - 1$ weitere, die aus ihr durch die Translationen des ursprünglichen Gitters mit der Gitterkonstanten 1 hervorgehen. Infolgedessen ist $\Phi(N)$ durch N teilbar (Fermat), gleich $N \cdot \varphi(N)$, und statt (1) haben wir

$$\varphi(N) = \frac{1}{N} \cdot \left\{ z^N - \sum_{e=1}^{r-1} N_e \cdot \varphi(N_e) \right\}. \quad (2)$$

Bei der Bestimmung der Anzahl der Holoedrien im Diskontinuum N hat man nur zu überlegen, daß ja wegen der Ordnung 2 der Spiegelsymmetrie nur etwa die Hälfte der Plätze willkürlich zu besetzen ist. Man muß eine Fallunterscheidung für gerade und ungerade N machen. Für letztere geht der Symmetriedurchmesser stets durch einen Punkt und durch eine Lücke. Für gerade N hat er aber 2 mögliche Lagen: entweder durch 2 Punkte oder durch 2 Lücken. So wird die Anzahl $\psi(N)$ der symmetrischen Ausstreuungen unter den $\varphi(N)$ translativ ungleichwertigen Ausstreuungen (2):

$$\begin{aligned} 1. \text{ } N \text{ ungerade: } \quad \psi(N) &= z^{\frac{N+1}{2}} - \sum_{e=1}^{r-1} \psi(N_e) \\ 2. \text{ } N \text{ gerade: } \quad \psi(N) &= \frac{z+1}{2} z^{\frac{N}{2}} - \sum_{e=1}^{r-1} \psi(N_e). \end{aligned} \quad (3)$$

§ 3. Ebene Diskontinua.

Im zweidimensionalen Fall haben wir bereits das für die Kristallographie entscheidende Spiel der Gittersymmetrien. Da für den Raum nichts Wesentliches hinzukommt, wollen wir an dem einfacheren Beispiel der 17 ebenen Gruppen (statt der 230 Raumgruppen) die Eigenschaften der Diskontinua studieren.

Wir stellen die von Pólya und Niggli 1924 in der Z. Krist. 60, S. 278, 283 aufgestellten ebenen Symmetrien, die sich auf die 5 ebenen Gitter verteilen, nochmals hierher in der Bezeichnung von Niggli:

$$\begin{aligned} \Gamma &: \mathbb{G}_1^I, \mathbb{G}_2^I. \\ \Gamma_r &: \mathbb{G}_s^I, \mathbb{G}_s^{II}, \mathbb{G}_{2v}^I, \mathbb{G}_{2v}^{II}, \mathbb{G}_{2v}^{III}. \\ \Gamma'_r &: \mathbb{G}_s^{III}, \mathbb{G}_{2r}^{IV}. \\ \Gamma_q &: \mathbb{G}_4^I, \mathbb{G}_{4v}^I, \mathbb{G}_{4v}^{II}. \\ \Gamma_g &: \mathbb{G}_3^I, \mathbb{G}_{3v}^I, \mathbb{G}_{3v}^{II}, \mathbb{G}_6^I, \mathbb{G}_6^I. \end{aligned}$$

Die Figuren der beiden erwähnten Arbeiten vergleiche man zur klareren Kontrastierung gegen die jetzt einzuschlagende Methode.

Die Diskontinua bauen sich auf über Punktgittern. Daher legen wir der Reihe nach eine Punktrealisierung eines jeden der 5 Gitter zugrunde. Nach der Erledigung des allgemeinen Gitters besprechen wir zunächst einige Eigentümlichkeiten der Diskontinuen über symmetrischen Gittern, bevor wir in deren Einzeldiskussion eintreten.

1. Γ . Wir wählen 2 Richtungen a, b , die miteinander ein primitives Parallelogramm¹⁾ $1_a \times 1_b = 1$ bilden. Bekanntlich sind alle Richtungs-paare α, β , die ebenfalls die Zelle $1_\alpha \times 1_\beta = 1$ aufspannen, mit a, b gleichberechtigt, so daß die Auswahl auf mannigfache Weise möglich ist. Baue ich jetzt in zwei bestimmten Richtungen das Diskontinuum ($N_a \times N_b$ oder) $N \times M$ auf, so ist es wesentlich, zu unterscheiden, ob N und M teilerfremd sind oder nicht. Im ersten Falle ist statt der ursprünglichen Wahl immer die äquivalente Wahl zweier anderer Richtungen α, β möglich, in denen das Diskontinuum $N_\alpha \times N_\beta = NM \times 1$ vorliegt. Dies bedeutet aber eine Zurückführung auf das lineare Problem. Was vorher Spiegelsymmetrie der linearen Diskontinua war, wird jetzt Drehsymmetrie \mathfrak{C}_2^I . Infolgedessen ist die unsymmetrische Gruppe \mathfrak{C}_1^I erstmalig in 6×1 oder 2×3 möglich. (Im Raume ist \mathfrak{C}_1 aus analogen Gründen zuerst in $6 \times 1 \times 1$ oder $1 \times 2 \times 3$ zu verwirklichen.)

Das eigentlich ebene Problem der Diskontinua über Γ erhebt sich erst für N, M , deren gemeinsamer Teiler größer als 1 ist. Bezeichnet (analog wie in § 2) $\Phi(N \times M)$ die Anzahl Ausstreuungen im Diskontinuum $N \times M$ von genau dieser Translationsgruppe, so hat man, wenn $N = p, M = q$ zwei verschiedene Primzahlen sind,

$$\Phi(p \times q) = z^{pq} - z^p - z^q + z, \quad (4)$$

wie ja aus Gl. (1) folgt, da, wie wir sahen, dieser Fall auf den des linearen Diskontinuums pq führt. Hingegen haben wir

$$\begin{aligned} \Phi(p \times p) &= z^{p^2} - (p+1)(z^p - z) - z \\ &= z^{p^2} - (p+1)z^p + pz \end{aligned} \quad (5)$$

beim ebenen Diskontinuum $p \times p$ anstelle von

$$\Phi(p^2) = z^{p^2} - z^p \quad (1^*)$$

im linearen Fall, da in $p \times p$ Ausstreuungen von der Translationsgruppe $p \times 1$ nicht nur in den beiden ursprünglichen Richtungen, sondern

1) Das liegende Kreuz \times deutet immer Multiplikation von Zahlen an, die sich auf verschiedene Richtungen beziehen.

auch noch in $p-1$ weiteren, diagonal verlaufenden Richtungen vorkommen können. Diese Modifikation hat man bei der Übertragung der Formeln (3) auf die einzelnen ebenen Symmetrien zu beachten.

2. Allgemeines über Diskontinuen symmetrischer Gitter.

a) Pseudosymmetrische Diskontinua. Das zugrunde gelegte niedersymmetrische Gitter Γ , Γ_r oder Γ'_r hat gelegentlich besonders Rationalitätseigenschaften, vermöge welcher es als Unterteilung höhersymmetrischer Gitter aufgefaßt werden kann. Daher gibt es in den Diskontinuen, die durch ihr $N \times M$ jene Unterteilung gerade rückgängig machen, Ausstreuungen, die höher



Fig. 3.

symmetrischen Anblick gewähren (Fig. 3, wo in ein Diskontinuum 3×1 über Γ eine rechteckige Ausstreuung gezeichnet ist). Sobald man aber — wie wir es tun — verlangt, daß das ganze ursprüngliche Gitter mit sich selbst in Deckung bleibt bei allen Symmetrioperationen des Diskontinuums, verliert die Erscheinung unser Interesse.

b) Gedrosselte Symmetrien. Die symmetrischen Gitter (d. s. alle außer Γ) haben ausgezeichnete Richtungen. In Γ_r sind das die beiden aufeinander senkrechten Richtungen, an denen in 1×1 gespiegelt wird. In Γ'_r sind es die gleichen oder die beiden Richtungen, in denen der Elementarabstand der gleiche ist. In Γ_q , die 4 Richtungen der Quadratanten und der -diagonalen, in Γ_o die 6 Richtungen, an denen in 1×1 Spiegelungen stattfinden. Diskontinua, deren Translationen N , M in solche Richtungen fallen, heißen gittereigen, andere gitterfremd. Wo nichts Weiteres bemerkt ist, ist immer gemeint, daß längs eines Paares ausgezeichneter Richtungen gemessen wird, daß es sich also um gittereigene Diskontinua handelt. In gittereigenen Diskontinuen kann zwar nicht über Γ_r und Γ'_r , wohl aber über Γ_q und Γ_o die Symmetrie teilweise oder ganz zerstört, »gedrosselt« werden dadurch, daß man N ungleich M wählt. So ist z. B. in 3×4 über Γ_q keine quadratische Gruppe mit dieser Translationsgruppe möglich.

c) Gitterfremde Symmetrien. Noch gründlicher als durch gittereigene $N \neq M$, so sollte man meinen, wird die Gittersymmetrie durch Wahl schiefer, gitterfremder Richtungen zerstört. Das ist im allgemeinen auch der Fall. Interessant sind die Ausnahmerecheinungen, die mehrerlei Ursprungs sind.

a) Zentrierungen. So kann man in allen Diskontinuen über Γ_r , deren Anzahl Gitterpunkte pro primitiver Zelle gerade, gleich $2N$, ist, zu einer Symmetrie mit einer Translationsgruppe vom Typus Γ'_r ge-

langen, wenn man neben der gittereigenen Richtung, in der man die Periode $2N$ ansetzt, die zweite Richtung so wählt, daß der nächste translativ gleichwertige Gitterpunkt dem mittelsten, N ten, der ersten Reihe benachbart wird (Fig. 4, $2N = 6$). Im Raume gilt Entsprechendes (mit Drittelung) für die Gewinnung rhomboedrischer Ausstreuungen über hexagonalen Grundgittern. Die Operationen sind umkehrbar, d. h. ausgehend von zentrierten Gittern, kann man durch Umkehrung des Verfahrens zu nichtzentrierten Gittern gelangen.



Fig. 4. Zentrierung.

Fig. 5. \mathbb{C}_4^I in 5×1 .

β) Gitterfremde Hochsymmetrien. Jede Zahl N , die sich als Summe von 2 (im Raume: von 3) Quadraten¹⁾ darstellen läßt, gibt Anlaß zu einem Diskontinuum mit quadratischem (orthokubischem) Translationsgitter, das im allgemeinen (nämlich, wenn mehr als einer der Summanden von Null verschieden ist und nicht alle Summanden einander gleich sind) schief zum Ausgangsgitter Γ_q (Γ_c) liegt. Ein Beispiel einer solchen Ausstreuung im gitterfremden 5×1 ist in Fig. 5 gezeichnet. — Für den hexagonalen ebenen Fall tritt an Stelle der Zerlegbarkeit von N in zwei Quadrate die Zerlegbarkeit in den Ausdruck $m^2 \pm mn + n^2$, wo m und n ganze Zahlen sind. (Die mit dem Pluszeichen resultierende Gesamtheit ist identisch mit der für das Minuszeichen.) Alle diese Zahlen N lassen über einem Γ_q ein Diskontinuum mit gleichfalls hexagonaler Translationsgruppe zu, das schief zum ursprünglichen Γ_q liegt, wenn m und n voneinander und von Null verschieden sind.

d) Kongruente hochsymmetrische Gitter über demselben Grundgitter. Läßt sich eine Zahl auf mehrere Arten in zwei Quadrate zerlegen (z. B. $25 = 5^2 + 0^2 = 3^2 + 4^2$), so geben beide Zerlegungen zu zwei kongruenten Diskontinuen über Γ_q Anlaß, die schief zueinander und ungleichwertig zum Grundgitter Γ_q liegen. Es existiert ein mit Γ_q kongruentes, aber gegen es gedrehtes Gitter Γ'_q , zu dem die Lage der beiden Diskontinuen 25 umgekehrt ist als zu Γ_q . Koexistenz beider Diskontinuen über Γ_q oder Γ'_q führt zu einem Kristalle quadratischer Symmetrie von

1) Im Raume muß neben der Bedingung $N = l^2 + m^2 + n^2$ noch die weitere $lm = mn + nl$ in ganzen Zahlen l, m, n erfüllt sein. D. h. es kommen als Zahlentripel nur $l = v, m = v + 1, n = v(v + 1)$ vor, wo v alle ganzen Zahlen durchläuft.

der Zelle 125, in dem durch Symmetrioperationen die beiden fremdartigen Translationsgitter sich vertauschen.

Als numerisch kleinstes Beispiel für den Raum haben wir das kubische Diskontinuum $3 \times 3 \times 3$, in dem neben diesem gittereigenen gitterfremde kongruente existieren. $N = 9 = 3^2 + 0^2 + 0^2 = 2^2 + 2^2 + 1^2$. Man erhält ein solches z. B. durch Translation des Würfels mit den Ecken

$$(113) (031) (210) (1\bar{1}2) (304) (125) (422) (243)$$

in Richtung seiner eigenen Kanten.

3. Γ_r und Γ'_r . Zugrunde liegt ein Punktgitter 1×1 von der Translationssymmetrie Γ_r oder Γ'_r . In letzterem Falle sehen wir also das zentrierte Gitter als ebenso ursprünglich gegeben an wie Γ_r . Wir lernten in 2. c, a) dieses Paragraphen eine andere Auffassung von der Zentrierung kennen. Für diese gilt der »Zentrierungssatz«: Gitter, die auf die in 2. c, a) angegebene Weise durch Zentrierung auseinander hervorgehen, haben (abgesehen von Gleit- und Schraubkomponenten, die durch die Translationssymmetrie vorgeschrieben oder verboten werden) dieselbe Diskontinuumsgeometrie. Das heißt: Die Zellen, in denen sich Raumgruppen derselben Kristallklasse erstmalig verwirklichen lassen, sind in den durch diese Zentrierung zusammengehörigen Diskontinuen gleich groß.

Wir beantworten nunmehr die kristallographische Hauptfrage nach der Minimalgröße der Zellen, in denen sich die $5 + 2$ Raumgruppen dieser beiden Gitter, dazu die beiden Symmetriegruppen des allgemeinen Gitters erstmalig verwirklichen lassen. Die Resultate ergeben sich, wenn man bedenkt, daß eine Spiegelung nicht durch Vergrößerung von $N = 1$ auf $N = 2$ berührt wird, sondern frühestens bei $N = 3$; ferner können Gleitkomponenten wie in \mathbb{G}_s^{II} , ohne in eine einfache Spiegelung zu zerfließen, erst bei $N = 4$ für jede Richtung verwirklicht werden; denn 1. muß N gerade sein, weil die Gleitung eine Operation von der Ordnung 2 ist und 2. genügt $N = 2$ wie gesagt nicht, um eine einfache Spiegelung zu überwinden.

Ausgehend von 1×1 , treten in 2×1 , 3×1 , 2×2 , 4×1 und 5×1 ausschließlich die selbstverständlichen Holoedrien \mathbb{G}_{2v}^I bzw. \mathbb{G}_{2v}^{IV} auf. Erst in 2×3 tritt in Γ_r auch \mathbb{G}_{2v}^{III} (Fig. 6) auf sowie \mathbb{G}_s^I (Fig. 7), das auch in 6×1 (stets gittereigen verstanden) verwirklicht werden kann. Entsprechend kommt in Γ'_r auch \mathbb{G}_s^{III} vor (Fig. 4). Erst in 3×3 wird \mathbb{G}_2^I , ohne Spiegelung, möglich (Fig. 8) wie auch die unsymmetrische Gruppe \mathbb{G}_1^I (Fig. 9). In 3×4 kann man \mathbb{G}_s^{II} (Fig. 10) zeichnen, und die zugehörige Holoedrie \mathbb{G}_{2v}^{II} ist erst in 4×4 möglich (Fig. 11).

Faßt man die Zentrierung nicht wie in Ziffer 2. c, a), sondern baut direkt über Γ_r' auf, so ist $\mathbb{G}_s^{\text{III}}$ erst in 4×2 möglich, da ja dann die Gleitsymmetrie der Gittertranslationen gerade Zahlen erfordert.


Fig. 6. $\mathbb{G}_{2v}^{\text{III}}$.

Fig. 7. \mathbb{G}_s^{I} .

Fig. 8. \mathbb{G}_2^{I} in Γ_r .

Fig. 9. \mathbb{G}_1^{I} in Γ_r .

Fig. 10. \mathbb{G}_s^{II} .

Fig. 11. $\mathbb{G}_{2v}^{\text{II}}$.

4. Γ_q . Die triviale Gruppe ist die Holoedrie $\mathbb{G}_{4v}^{\text{I}}$, dargestellt in 1×1 . Wir haben außerdem noch die Tetartoedrie \mathbb{G}_4^{I} und die Holoedrie $\mathbb{G}_{4v}^{\text{II}}$. Gitterfremd ist die Tetartoedrie darstellbar in 5×1 (Fig. 5), gittereigen sind beide Gruppen erst möglich in 4×4 (Fig. 12 u. 13). Die unsymmetrische Gruppe \mathbb{G}_1^{I} hingegen tritt schon in 3×4 auf.

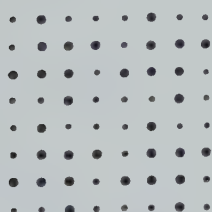
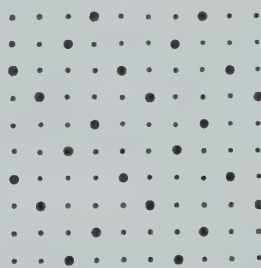
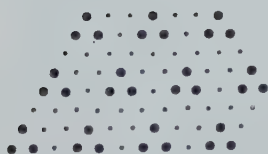
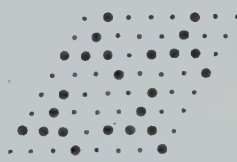

Fig. 12. \mathbb{G}_4^{I} .

Fig. 13. $\mathbb{G}_{4v}^{\text{II}}$.

Fig. 14. $\mathbb{G}_{3v}^{\text{I}}$.

Fig. 15. $\mathbb{G}_{3v}^{\text{II}}$.

Fig. 16. \mathbb{G}_3^{I} .

5. Γ_6 . Der Ausgangspunkt wird durch die einzige Holoedrie \mathfrak{G}_{6v}^I in 1×1 gebildet. Wir haben ferner die beiden Gruppen der trigonalen Klasse \mathfrak{G}_{3v} , die erstmalig in 3×3 kristallisieren (Figg. 14 u. 15), und



Fig. 17. \mathfrak{G}_6^I .

die trigonale Tetartoedrie, die in 4×4 erscheint (Fig. 16). Gitterfremd tritt sie schon in 7×1 auf. Ganz spät endlich läßt sich die hexagonale Tetartoedrie in 6×6 verwirklichen (Fig. 17).

Das Ergebnis ist also folgendes: Um mit der Methode des Diskontinuums Aussagen über ebene Kristallsymmetrien zu machen, braucht man auf keinen Fall über eine Zelle vom Inhalt 6×6 hinauszugehen. Diese Zelle wird auch nur für die hexagonale Tetartoedrie wirklich beansprucht. Für die quadratischen, rechteckigen und rhombischen Symmetrien genügt 4×4 , für die Symmetrien im allgemeinen ebenen Gitter 6×1 .

6. Allgemein ist zu fragen, wann eine bestimmte Symmetrie im n -dimensionalen Raume erstmalig in einem Diskontinuum realisiert werden kann. Nun, einmal könnte man das aus der Anzahlformel vom Typus der Gl. (3), die für jede Symmetrie ohne neue Prinzipien aufzustellen ist, ablesen, indem sie nämlich für kleinere Diskontinuen als das minimale verschwindende Werte liefert. Man kann auch direkt überlegen: wir machen dabei zwei Schritte: 1. den Abbau der Symmetrien von 1×1 direkt auf die unsymmetrische Gruppe \mathfrak{G}_1 . 2. Wiederaufbau bis zu allgemeinen Hemi- oder Holoedrien. In jedem Falle sind an der Formung der minimalen Zelle zwei Faktoren beteiligt: die Symmetrie der aus Punkten bestehenden Elementarfigur und die Symmetrie des

Gitters. So ist im dreidimensionalen Raume die Gruppe \mathfrak{G}_1 im triklinen Gitter Γ in $6 \times 1 \times 1$ oder $1 \times 2 \times 3$ zu realisieren, in Γ_m tritt \mathfrak{G}_1 zum ersten Male in $3 \times 3 \times 1$ auf, in allen andern Gittern einschließlich des kubischen in $3 \times 3 \times 3$. Beim Wiederaufbau zu höheren Symmetrien, die nicht die Holoedrie des Diskontinuums $1 \times 1 \times \dots \times 1$ sind, muß man ein »Symmetriegewicht« der einzelnen in der Gruppe vorkommenden Symmetrien berücksichtigen, das der Zelle als multiplikativer Faktor für die betreffende Richtung vorzusetzen ist.

Für jede Dimensionszahl n gibt es eine Universalzelle $P(n)$, nämlich dasjenige minimale Diskontinuum, in dem sich erstmalig jede Symmetrie des betreffenden Raumes \mathfrak{R}^n verwirklichen läßt, wenn man das zugrundegelegte Gitter $1 \times 1 \times \dots \times 1$ alle n -dimensionalen Bravaisgitter durchlaufen läßt. Hinsichtlich der Beschreibung der Symmetrien hat der diskontinuierliche euklidische Raum bei dieser Zelle $P(n)$ dieselbe Möglichkeit oder dieselbe »Plastizität« erreicht wie sie der gewöhnliche, kontinuierliche euklidische Raum von Hause aus hat. Bei dieser Zelle ist der diskontinuierliche Punktraum von dem Symmetriezwange befreit, der in den Zellen $1 \times 1 \times \dots \times 1$ herrscht, und wird er in dieser für die Symmetrietheorie entscheidenden Hinsicht wieder ebenso gut verwendbar wie der kontinuierliche Raum. Wir sahen, daß für die gerade Punktreihe $P(1) = 6$, für die Ebene $P(2) = 6 \times 6$ ist.

7. Beispiele. Alle Strukturen, deren Atomschwerpunkte rationale Koordinaten haben, ordnen sich der Sprache der Diskontinua unter. Bei Atomgittern haben wir die Alternative von besetzten und unbesetzten Punkten, bei n Atomsorten in Molekülgittern kommt ein größeres z , nämlich $z = n + 1$ als Anzahl der ausgestreuten Objektklassen in Betracht, oder, falls alle Plätze besetzt sind: $z = n$. Die Beschreibung der Kristalle als Diskontinua ist mehrdeutig, läßt insbesondere der verschiedenen Wahl des Achsenkreuzes ohne weiteres Raum.

So liegt bei Cu bei orthokubischen Achsen (Γ_c) ein Diskontinuum $2 \times 2 \times 2$ vor, in dem die Hälfte der Plätze besetzt sind, ebenso beim innenzentrierten W mit zwei besetzten Plätzen. In den beiden rhomboedrischen Diskontinuen, in denen man jede der genannten Strukturen auch beschreibt, liegt $1 \times 1 \times 1$ vor, bei dem es nur besetzte Punkte geben kann. Allgemein erhebt sich das »Homomorphieproblem«: Welche Bedingungen muß eine Ausstreuung erfüllen, damit eine Achsenwahl existiert, bei der die Zelle gleich $1 \times 1 \times \dots \times 1$ wird?

Die hexagonale dichteste Kugelpackung ist, in orthohexagonalen Achsen $a_1, a_1\sqrt{3}, a_3$ ein Diskontinuum $1 \times 3 \times 2$, das zwei Plätze be-

setzt hat. Der Diamant gehört bei Benutzung flächenzentrierter kubischer Achsen zu einem Diskontinuum $2 \times 2 \times 2$ mit zwei besetzten Plätzen.

Die Beschreibung des *Cu* und des *NaCl* in der Geometrie der Diskontinua ist dieselbe. Nur die Deutung der Alternative »besetzt durch *Cu*« und »unbesetzt« muß ersetzt werden durch »besetzt mit *Na*« und »besetzt mit *Cl*«. Dabei sind die Kristallmodelle von *Cu* und *NaCl* durchaus nicht zu verwechseln, wie es wohl von dem Paare *W* und *CsCl* gesagt werden kann. Hier aber verläuft die Beschreibung durch Diskontinua ganz anders: *CsCl* erfordert in orthokubischen Achsen und in $2 \times 2 \times 2$ die Besetzungszahl $z = 3$ mit je einer Besetzung durch eine Atomart und 6 leer bleibenden Stellen.

Bei der Anwendung der Diskontinuumsgeometrie auf die realen Kristalle vermißt man wohl einen Abschnitt über den Zusammenhang von »Diskontinuum und Koordinationszahl« sowie einen weiteren über die Berücksichtigung der Eigensymmetrie der Atome (Systemsymmorphismus nach Niggli und Laves¹⁾). Wir wollten uns hier aber auf die Symmetriellehre beschränken, weshalb auch weitere wichtige Beziehungen zur Zahlentheorie, Gruppentheorie, Topologie und zur Theorie musikalischer Form hier beiseite gelassen wurden.

Kiel, den 12. Oktober 1931.

Eingegangen den 20. Oktober 1931.

1) Z. Krist. **73**, 381. 1930.

Die Vizinalerscheinungen auf den Hauptformen der Skolezitkristalle.

Von

Georg Kalb in Köln.

Mit 7 Textfiguren.

Die Symmetrie der prismatisch tetraharmonischen Kristalle des Skolezit ist nur durch genaue goniometrische und physikalische Untersuchung eindeutig erkannt worden. Rose (1833) hat als erster durch genaue Messung der Winkel $(111) : (\bar{1}\bar{1}1)$ und $(\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ den monoklinen Charakter mit Sicherheit festgestellt, und erst Rinne (1894) erkannte durch die Verschiedenheit der Ätzfiguren auf (110) und $(\bar{1}\bar{1}0)$ und die Asymmetrie der Ätzfiguren auf (010) den domatischen Charakter der Skolezitkristalle. Wir wollen im folgenden zeigen, daß die Vizinalerscheinungen mit Sicherheit die Symmetrie der Skolezitkristalle erkennen lassen.

Die Oberflächenerscheinungen der Kristalle von Island hat wohl Zepharovich am ausführlichsten geschildert. „ (010) trägt stets die bekannte federartige Riefung durch schwach gekrümmte Linien, die an der Zwillingsnaht, gegen unten konvergierend, unter 15° — 22° (24° — 26° nach Descloizeaux) zusammentreten.“ „ (111) ist immer glatt, im Gegensatz zum undeutlich horizontal gekerbten oder nach der Kante mit $(\bar{1}01)$ gerieften $(\bar{1}\bar{1}1)$. Sehr bezeichnend ist für (110) eine sehr zarte horizontale Riefung, welche zumal gegen (111) deutlicher hervortritt; in einem Falle wurde erkannt, daß diese Riefung durch äußerst schmale Leisten von $(40 \cdot 40 \cdot 4)$ bewirkt wird. Selten ist (110) glatt.“ Wir glauben diese Angaben über die Oberflächenerscheinungen durch unsere Untersuchungen an Kristallen von Theigarhorn auf Island vervollständigen zu können.

Die Flächen des Domas (111) werden durch asymmetrische dreiseitige Vizinalpyramiden auf ungleichseitig dreieckigen Grundflächen (Fig. 1 u. 2) vertreten. Die drei Vizinalflächen liegen den Zonen $[110]$, $[011]$ und $[\bar{1}01]$ nahe, so daß sie Flächen-

lagen mit den Indizes (hhl) , (lhh) und (hll) nahekomen. $v_1(hhl)$ liegt der Grundfläche bedeutend näher als $v_2(lhh)$, die wieder mehr als $v_3(hll)$ der Grundfläche genähert ist. Daß die Vizinalpyramiden auf (111)

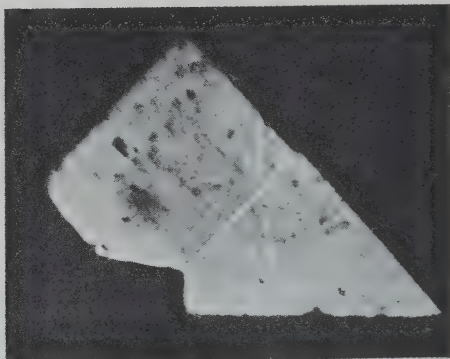


Fig. 1. $(1\bar{1}1)$ Fläche des Skolezit (Island) mit asymmetrischer dreiseitiger Vizinalpyramide. Der durch starke helle Linie abgegrenzte Flächenteil (links oben) ist die (111) Fläche des Zwillingskristalls. Vergr. 34fach.

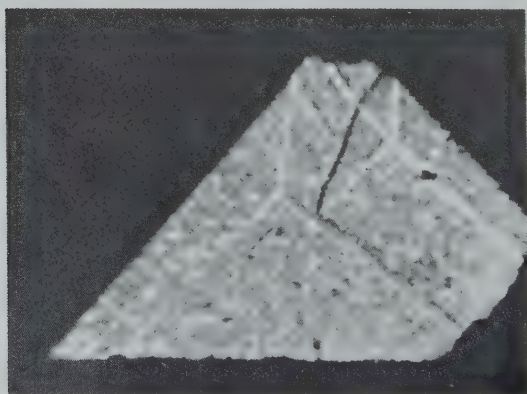


Fig. 2. (111) Fläche des Skolezit (Island) mit asymmetrischer dreiseitiger Vizinalpyramide. Der durch starke helle Linie abgegrenzte Streifen (rechts oben) ist die $(\bar{1}\bar{1}1)$ Fläche des Zwillingskristalls. Vergr. 34fach.

spiegelbildlich zu denen auf $(1\bar{1}1)$ liegen, diese Tatsache läßt uns das Vorhandensein der Symmetrieebene erkennen. Da die Vizinalpyramiden auf den Flächen des Domas (111) meist sehr flach sind, täuschen sie uns

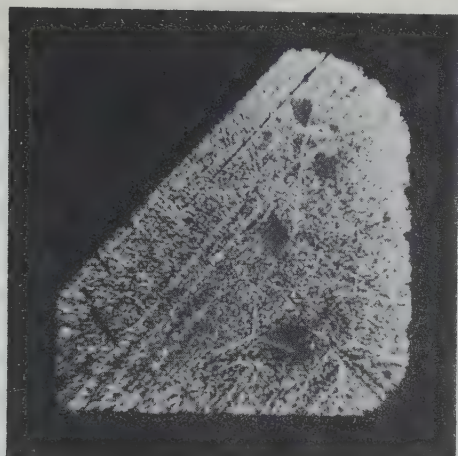


Fig. 3. $(\bar{1}\bar{1}1)$ Fläche des Skolezit (Island) mit asymmetrischer dreiseitiger Vizinalpyramide (unter der Mitte des Bildes!). Vergr. 34fach.



Fig. 4. (010) Fläche des Skolezit (Island) mit asymmetrischen Vizinalfiguren, die die Zugehörigkeit des Skolezit zur domatischen Klasse erkennen lassen. Vergr. 34fach.

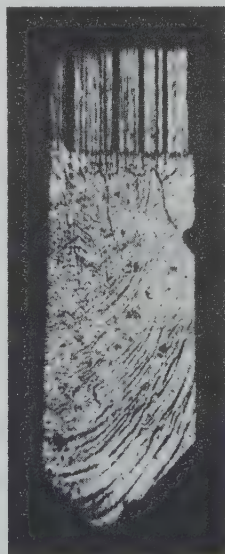


Fig. 5. (101) Fläche des Skolezit mit induzierter (101) Fläche am Zwillingskristall (oben). Die $(\bar{1}01)$ Fläche zeigt Kombinationsstreifung mit der Form $(\bar{1}\bar{1}1)$. Vergr. 34fach.

die von Zepharovich betonte Glätte vor. Während bei vollständiger Ausbildung der Vizinalpyramiden am Goniometer stets drei scharfe Reflexe zu sehen sind, beobachtet man bei unvollständiger Ausbildung der Vizinalpyramiden manchmal nur zwei Reflexe oder sogar nur einen Reflex. In letzterem Falle geht es nicht ohne weiteres an, den Reflex als den der Grundfläche anzusehen.

Die Flächen des Domas ($\bar{1}11$) werden ebenfalls durch asymmetrische dreiseitige Vizinalpyramiden auf ungleichseitig dreieckigen Grundflächen (Fig. 3) vertreten, die sich

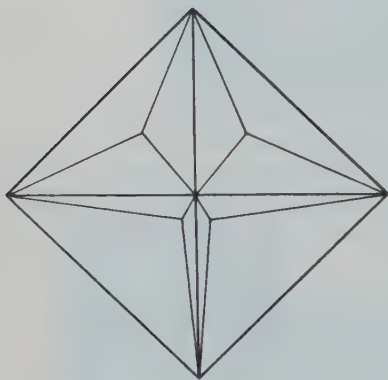


Fig. 6. Kopfbild eines Skolezitkristalls (Island) mit Vizinalpyramiden in idealer Darstellung.



Fig. 7. (110) Fläche des Skolezit (Island) mit asymmetrischer vierseitiger Vizinalpyramide auf rhomboidaler (pseudo-rektangulärer) Grundfläche in idealer Darstellung.

eindeutig von denen des Domas (111) unterscheiden. Diese Vizinalpyramiden sind im allgemeinen steiler als die des Domas (111) und ihre Vizinalflächen zeigen häufig Kombinationsriefung in den Zonen $[110]$, $[011]$, $[101]$.

Die Flächen des Domas (110) werden durch asymmetrische vierseitige Vizinalpyramiden auf rhomboidalen (pseudo-rektangulären) Grundflächen vertreten (Fig. 7). Je zwei Vizinalflächen liegen den Zonen $[001]$ und $[110]$ nahe. Die in der Zone $[001]$ liegenden Vizinalflächen sind bedeutend steiler zur Grundfläche geneigt und stärker gerieft als die beiden in der Zone $[110]$ liegenden Vizinalflächen.

Leider ist es uns nicht gelungen, die Vizinalerscheinungen der Formen (010) und (101) vollständig zu erfassen. Doch können wir wenigstens aus den Vizinalfiguren der Form (010) (Fig. 4) mit Sicherheit die Asymmetrie dieser Form und damit den domatischen Charakter der Kristalle erschließen.

An einer größeren Zahl von Zwillingskristallen haben wir die Form ($\bar{1}$ 01) zum ersten Male beobachtet, aber nur an Kristallen, bei denen der Zwillingskristall gleichzeitig die Form (101) groß ausgebildet hatte (Fig. 5). Wir betrachten die Form ($\bar{1}$ 01) als eine durch Zwillingsbildung induzierte Form.

Wir haben die Vizinalerscheinungen der Skolezitkristalle genauer dargestellt, um in einer späteren Arbeit ihre Bedeutung für die Kristallmessung darlegen zu können.

Literatur.

1. F. Rinne, Beitrag zur Kenntniss des Skolezits. N. Jb. Min. **2**, 51—68. 1894.
2. G. Rose, Über die Kristallform des Mesotyps. Pogg. Ann. **28** (104), 424—27. 1833.
3. V. v. Zepharovich, Skolezitkristalle aus Island. Z. Krist. **8**, 588—92. 1884.

Geol. min. Inst. d. Univ. Köln a. Rh.

Eingegangen den 26. Oktober 1931.

Die Symmetrie der Gismondinkristalle unter Berücksichtigung der Vizinalerscheinungen.

Von

Georg Kalb in Köln.

Mit 9 Textfiguren.

Vorbemerkung: Die Zeolithe stellen in kristallographischer Hinsicht unstreitig die interessanteste Mineralgruppe dar. So einfach sie im allgemeinen in kristallmorphologischer Hinsicht erscheinen, so sehr bieten sie unter Berücksichtigung ihrer optischen Erscheinungen Schwierigkeiten, die heute noch unlösbar scheinen. Solange wir kein eindeutiges Kriterium zur Unterscheidung normaler und anormaler optischer Erscheinungen haben, wird dieser Zustand bestehen bleiben. Man wird beispielsweise auf Grund der Morphologie den Chabasit als rhomboedrisch und den Apophyllit als tetragonal bezeichnen müssen, wenn man ihr gewöhnliches optisches Verhalten als anormal ansieht. Betrachtet man aber ihr optisches Verhalten als normal, so wird man diesen Zeolithen eine niedrigere Stellung in der Symmetrie geben müssen. Dabei ist aber stillschweigend die genaueste Kenntnis der Morphologie vorausgesetzt; denn nur dann kann man die optischen auf die morphologischen Richtungen eindeutig beziehen und zur Kenntnis der wahren Symmetrie gelangen. Es geht aber nicht an, nur auf Grund der optischen Erscheinungen ohne genaue Kenntnis der Morphologie die Symmetrie festlegen zu wollen. So hat man dem Gismondin schon früh nach seinem optischen Verhalten eine sehr niedrige Symmetrie (monoklin oder triklin) zugeschrieben, ohne überhaupt eine einigermaßen sichere morphologische Grundlage zu haben. Wir wollen im folgenden zeigen, daß dem Gismondin auf Grund der Kristallmorphologie unter Berücksichtigung der Vizinalerscheinungen die rhombische Symmetrie zuzuschreiben ist.

Zur Untersuchung stand uns eine Kristalldruse von Gismondin von Salesel zur Verfügung. Die Kristalle sitzen auf einer Phillipsitkruste in einem Blasenraum des Basaltes dicht gedrängt auf. Die höchstens 1 mm großen Kristalle zeigen die bekannte oktaederähnliche Ausbildung.

Zunächst galt unsere Untersuchung den Oberflächenerscheinungen der acht Flächen des Pseudooktaeders. Dabei stellte sich die überraschende Tatsache heraus, daß alle acht Flächen derselben Form zugehören müssen. Jede Fläche wird durch eine asymmetrische dreiseitige Vizinalpyramide auf ungleichseitig dreieckiger Grundfläche ver-

treten. Je zwei Flächen verhalten sich auf Grund ihrer Vizinalerscheinungen spiegelbildlich zueinander nach ihrer gemeinsamen Schnittkante. Daraus folgt eindeutig, daß wir es mit einer rhombischen Dipyramide zu tun haben, durch deren Kanten die drei Symmetrieebenen gehen.

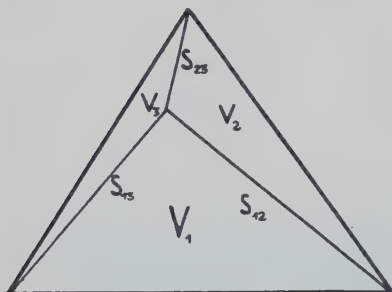


Fig. 1. (111) Fläche des Gismondin mit asymmetrischer dreiseitiger Vizinalpyramide auf ungleichseitig dreieckiger Grundfläche in idealer Darstellung.

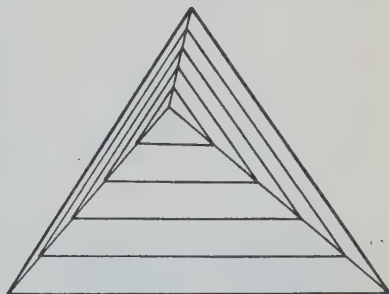


Fig. 2. (111) Fläche des Gismondin mit asymmetrischer dreiseitiger Vizinalpyramide, deren Flächen in den Zonen $[110]$, $[011]$ und $[101]$ gerieft sind, in idealer Darstellung.

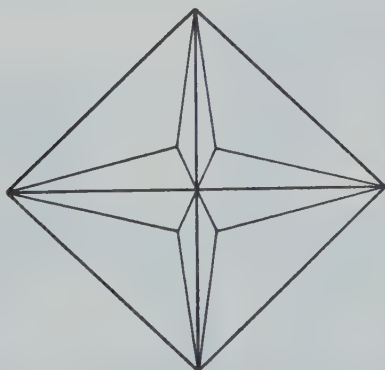


Fig. 3. Kopfbild eines Gismondinkristalls (Salesel) mit Vizinalpyramiden in idealer Darstellung.

Wir können jetzt sagen, daß jede (111) Fläche durch eine asymmetrische dreiseitige Vizinalpyramide vertreten wird. Je eine Vizinalfläche liegt den Zonen $[110]$, $[011]$ und $[101]$ nahe. Die Vizinalfläche v_1 liegt der Grundfläche relativ am nächsten; von den beiden andern Vizinalflächen v_2 und v_3 kommt v_2 der Grundfläche relativ näher als v_3 . (Fig. 1 und 2).

Tabelle I.
Kantenwinkel auf den Grundflächen.

	(111)	($\bar{1}\bar{1}1$)
$g_1 : g_2$	54° 50'	54° 50'
$g_1 : g_3$	57 40	57 30
$g_2 : g_3$	67 30	67 40
$s_{12} : s_{13}$	92 40	91
$s_{12} : s_{23}$	116 50	118
$s_{13} : s_{23}$	151	151
$g_3 : s_{23}$	49 40	21
$g_1 : s_{13}$	47 50	49 30
$g_1 : s_{12}$	40	39 30

(Anm. Mit g sind die Grundkanten der Vizinalpyramiden bezeichnet!)

Die Schlüsse aus den Vizinalerscheinungen auf die Symmetrie werden durch unsere goniometrischen Messungen bestätigt. Vorauszuschicken ist, daß die meisten Kristalle durch Subindividuenbildung stark gestört

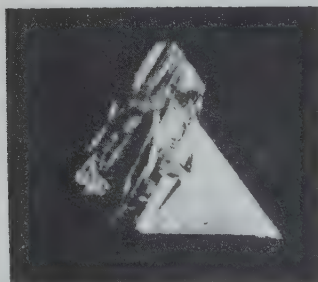


Fig. 4. (111) Fläche des Gismondin (Salesel) mit asymmetrischer dreiseitiger Vizinalpyramide, deren Flächen Kombinationsriefung nach den Zonenrichtungen $[110]$, $[011]$ und $[101]$ zeigen. Vergr. 40fach.

Fig. 5. (111) Fläche des Gismondin mit sehr flacher asymmetrischer dreiseitiger Vizinalpyramide. Vergr. 40fach.

sind. Solche Kristalle blieben von der Messung ausgeschlossen. Von den übrigen Kristallen kamen nur solche für die Messung in Frage, die mindestens zwei Flächen mit klaren Vizinalerscheinungen aufweisen. Da die Vizinalflächen v_2 und v_3 meist stark gerieft sind, mußten wir die Messungen auf die Vizinalflächen v_1 beschränken.

Tabelle II.
Winkelmessungen am Gismóndin (Salesel).

$v_1(111) : v_1(1\bar{1}\bar{1})$	$v_1(111) : v_1(\bar{1}\bar{1}1)$	$v_1(111) : v_1(1\bar{1}1)$
85° 28'	63° 30'	60° 42'
85 37	63 40	61 43
85 38	63 50	
85 44		
85 45		
85 54		
Mittel 85° 41'	63° 40'	61° 42'

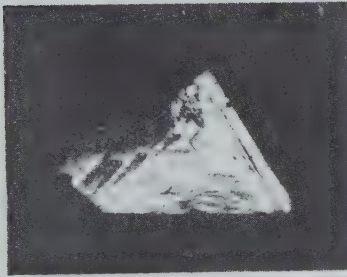


Fig. 6. (111) Fläche des Gismondin (Salesel) mit asymmetrischer dreiseitiger Vizinalpyramide, deren Flächen Kombinationsriefung nach den Zonenrichtungen [110], [011] und [101] aufweisen. Vergr. 40fach.

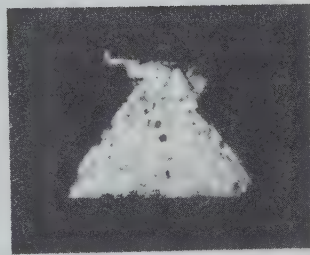


Fig. 7. (111) Fläche des Gismóndin mit sehr flacher asymmetrischer dreiseitiger Vizinalpyramide. Vergr. 40fach.

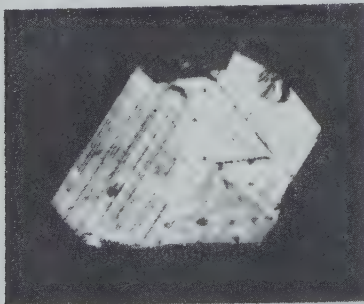


Fig. 8. (111) Fläche des Gismondin, die durch subparallele Aneinanderlagerung zweier Kristalle und dadurch hervorgerufene Verzerrung der Vizinalpyramiden gestört ist. Vergr. 40fach.

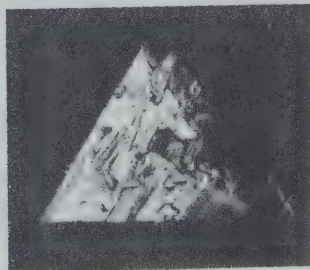


Fig. 9. (111) Fläche des Gismondin, die durch Subindividuenbildung und dadurch bewirkte Häufung der Vizinalerscheinungen stark gestört ist. Vergr. 40fach.

Zu den Messungen ist noch zu bemerken, daß die Winkel über die [110] Kanten am häufigsten zu messen waren, weil die Kristalle meist mit einer Seitenkante oder Seitenecke aufgewachsen sind. Wenn wir die Werte $v_1(111):v_1(11\bar{1}) = 85^\circ 41'$ und $v_1(111):v_1(\bar{1}11) = 63^\circ 40'$ zugrunde legen, kommen wir zu dem Achsenverhältnis

$$a:b:c = 0,9657:1:0,7491.$$

Da wir hierbei die Vizinalflächen v_1 , die den [110] Zonen nahe liegen, als Grundflächen angenommen haben, ist der Wert für die c -Achse, bezogen auf die Grundfläche (111), zu groß.

Schlußbemerkung. Auf Grund der Vizinalerscheinungen und der darauf gegründeten goniometrischen Messungen schreiben wir den Gismondinkristallen rhombische Symmetrie zu. Die Kristalle zeigen als Hauptwachstumsform die rhombische Dipyramide (111), die auch Spaltform ist.

Literatur.

1. J. E. Hibsich, Geolog. Karte des böhmischen Mittelgebirges Bl. VIII (Umgebung von Salesel). Min. petr. Mitt. **34**, 187—88. 1917.
2. F. Rinne, Über Gismondin vom Hohenberg bei Bühe in Westfalen. Ber. Berl. Akad. 1889, 1027—36.
3. A. Schrauf, Über Gismondin. Z. Krist. **1**, 596—604. 1877.
4. G. Seligmann, Gismondin. Z. Krist. **1**, 336—37. 1877.
5. A. Streng, Über einige in Blasenräumen der Basalte vorkommende Mineralien. N. Jb. Min. 1874. 578—86.
6. F. Zambonini, Kurzer Beitrag zur chemischen Kenntnis einiger Zeolithe der Umgegend Roms. N. Jb. Min. **2**, 77—93. 1902.

Geolog.-min. Inst. der Universität Köln.

Eingegangen den 26. Oktober 1931.

Die Kristallstrukturen von Romeit und Schneebergit.

Von

Otto Zedlitz, Tübingen.

Zusammenfassung: Romeit, Piemont und Schneebergit, Tirol, sind mit Atopit, Brasilien (nach W. T. Schaller Romeit) und den Pyrochloren isomorph. Die Gitterkonstanten betragen: für Romeit, Piemont, $a = 10,261 \text{ \AA}$, für Schneebergit, Tirol, $a = 10,296 \text{ \AA}$.

Die Arbeiten von F. Machatschki¹⁾ und von v. Gaertner²⁾ über Atopit und Mauzeliit einerseits, über Loparit und Pyrochlor andererseits legten die Vermutung nahe, daß auch der Romeit und Schneebergit in Anbetracht der Ähnlichkeit in der Zusammensetzung und der kristallographischen Verwandtschaft in näheren Beziehungen zueinander und zu Atopit-Pyrochlor stehen könnten, als bisher auf Grund der Arbeiten von W. T. Schaller³⁾ angenommen wurde.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß die beiden genannten Mineralien mit dem Atopit von Brasilien und den Pyrochloren isomorph sind. Auch der Parameter der 48zähligen Sauerstoffatomlage ist für diese Mineralien innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmend mit dem Sauerstoffparameter der sonstigen Pyrochlore gefunden worden.

Zu der Erkenntnis, daß der Atopit von Miguel Burnier mit dem Romeit von Piemont identisch sei, kam schon W. T. Schaller auf Grund seiner chemischen Untersuchungen.

I. Romeit von Piemont.

Die erste Stufe von St. Marcel, Piemont, die für die vorliegende Untersuchung erworben werden sollte und die der Firma Mineralien-Kontor F. Krantz in Bonn

1) F. Machatschki, Atopit und Mauzeliit, zwei nicht metamikte Minerale vom Typus $X_3Z_2(O, OH, F)_7$ (Pyrochlor). Z. Krist. 73, 159. 1930.

2) H. R. v. Gaertner, Die Kristallstrukturen von Loparit und Pyrochlor. N. Jb. Min. 61, 1. 1930.

3) W. T. Schaller, Romeite. Min. Notes, Ser. 3, 95. U. S. Geol. Surv. Bull. 610. 1916.

als romeitführend geliefert worden war, bestand aus Manganepidot, Amphibol und Feldspat und wies kräftige Adern von einem gelbbraunen, isotropen, kristallinen Mineral, das für Romeit gehalten wurde, auf. Durch eine Pulveraufnahme an einer kleinen Probe konnte Prof. Machatschki das fragliche Mineral als Granat identifizieren. Die gefundene Gitterkonstante ($a = 11,64 \text{ \AA}$) ließ auf Mangantongranat schließen, wie ein solcher ja auch von F. Pisani von St. Marcel, Piemont, beschrieben wurde. (C. R. 88. 167.)

Solche Verwechslungen von gelbbraunem Granat und rotbraunem Romeit mögen in Mineralsammlungen öfters vorkommen. Sie sind in Parallele zu stellen mit den Verwechslungen des honiggelben Schneebergites mit dem gelbgrünen Granat am Vorkommen Schneeberg, Tirol, die bekanntlich dazu führten, daß der Schneebergit selbst einige Zeitlang als Glied der Granatgruppe genannt wurde. (Man vgl. z. B. P. Groth, Tabellar. Übersicht, 4. Aufl., 1898, 126 auf Grund der Untersuchungen von A. S. Eakle und W. Muthmann, Z. Krist. 44, 583. 1895.)

Der Romeit von Piemont wurde von Damour¹⁾ erstmalig bearbeitet und ihm die Formel CaSb_2O_4 beigelegt. Unser Material entstammt einer Stufe von St. Marcel in Piemont, die von Ward's National Science Establishment, Rochester, erworben wurde²⁾. Der Romeit saß in dünnen Krusten und Gängen ein- und aufgewachsen auf einer Stufe mit Manganepidot, Braunit, Quarz und Feldspat, also in der für dieses Vorkommen typischen Begleitung.

W. T. Schaller (l. c.) gibt ihm wie dem brasilianischen Atopit auf Grund seiner und einer von Hussak³⁾ gemachten Analyse die Formel $5\text{CaO} \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_5$. Er hatte schon erkannt, daß er mit dem von Hussak als Atopit bezeichneten Mineral von Miguel Burnier, Brasilien, identisch ist. In dieser Formel sind *Na* und *Mn*, die für das *Ca* eintreten, nicht besonders genannt. Das Mineral enthält nach Schaller eine bemerkenswerte Menge von H_2O (1,39%), von dem dieser Autor wie beim Schneebergit annimmt, daß es vom Pulver während des Verreibens adsorbiert sei.

In Tabelle I ist das Ausmessungsergebnis eines Pulverdiagrammes des italienischen Romeits wiedergegeben. Der Film erwies sich schon bei roher Betrachtung als fast völlig identisch mit einem Vergleichsdiagramm des brasilianischen Atopits.

1) A. Damour, Sur la Roméine, nouvelle espèce minérale, de St. Marcel, Piemont. Ann. Min., (3) 20, 247. 1841.

2) Genügend Material für eine neue zuverlässige Analyse stand nicht zur Verfügung.

3) E. Hussak, Über Atopit aus den Manganerzgruben von Miguel Burnier, Brasil. Zbl. Min. 1905, 240.

Tabelle I.
Pulverdiagramm des Romeits von Piemont.
Cu-Strahlung. Kameradurchmesser 57,3 mm.

$2d-s$ $= 2\theta$	2θ korrig.	$\sin^2 \theta$	$\frac{a}{Q \cdot (h^2 + k^2 + l^2) \cdot 10^8}$	$\frac{\beta}{Q \cdot (h^2 + k^2 + l^2) \cdot 10^8}$	Indizes	Inten- sität ⁵⁾ gesch.	Intensitäten berechnet		
							$u = 0,30$	$u = 0,31$	$u = 0,32$
— ¹⁾	—	—	—	—	α (411)	—	59	68	80
—	—	—	—	—	α (220)	—	0,2	0,06	0,8
26,2	25,8	0,04984	—	11 · 453	β (311)	($\frac{1}{2}$)	—	—	—
27,5	27,1	0,05489	—	12 · 457	β (222)	($\frac{1}{2}$)	—	—	—
29,3	28,9	0,06231	11 · 566	—	α (311)	2	163	162	159
30,5	30,1	0,06742	12 · 561	—	α (222)	7	520	520	520
31,7	31,3	0,07277	—	16 · 455	β (400)	($\frac{1}{2}$)	—	—	—
35,4	35,0	0,09042	16 · 565	—	α (400)	2	145	152	174
38,5	38,1	0,10653	19 · 561	—	α (331)	$\frac{1}{2}$	15	12	10
—	—	—	—	—	α (422)	—	10	11	13
45,4	45,0	0,14645	—	32 · 458	β (440)	(2)	—	—	—
46,2	45,8	0,15142	27 · 561	—	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \text{ (333)} \\ \alpha \text{ (511)} \end{array} \right.$	1	$\left\{ \begin{array}{l} 117 \left\{ \begin{array}{l} 84 \\ 33 \end{array} \right. \\ 123 \left\{ \begin{array}{l} 91 \\ 32 \end{array} \right. \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 97 \\ 32 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 97 \\ 32 \end{array} \right.$
47,6	47,2	0,16028	—	35 · 458	β (531)	($\frac{1}{2}$)	—	—	—
50,7	50,3	0,18062	32 · 562	—	α (440)	9	755	697	638
53,1	52,7	0,19700	35 · 563	—	α (531)	$1\frac{1}{2}$	143	136	127
53,8	53,4	0,20189	—	44 · 459	β (622)	($1\frac{1}{2}$)	—	—	—
56,4 ²⁾	56,0	0,22040	40 · 565	48 · 459	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \text{ (620)} \\ \beta \text{ (444)} \end{array} \right.$	$\frac{1}{2}$	$\left\{ \begin{array}{l} 7 \\ (50) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 15 \\ (60) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 23 \\ (70) \end{array} \right.$
59,5	59,1	0,24323	43 · 565	—	α (533)	1	99	109	118
60,2	59,8	0,24849	44 · 565	—	α (622)	10	876	876	876
63,1	62,7	0,27068	48 · 564	—	α (444)	3	214	244	279
65,2	64,8	0,28711	51 · 563	—	α (711), α (551)	2	$\left\{ \begin{array}{l} 159 \left\{ \begin{array}{l} 42 \\ 117 \end{array} \right. \\ 165 \left\{ \begin{array}{l} 53 \\ 112 \end{array} \right. \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 66 \\ 105 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 66 \\ 105 \end{array} \right.$
—	—	—	—	—	α (642)	—	1	2	6
70,8	70,4	0,33227	59 · 563	—	α (731), α (553)	3	$\left\{ \begin{array}{l} 248 \left\{ \begin{array}{l} 207 \\ 41 \end{array} \right. \\ 232 \left\{ \begin{array}{l} 188 \\ 44 \end{array} \right. \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 187 \\ 52 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 187 \\ 52 \end{array} \right.$
72,9	72,5	0,34965	—	76 · 461	β (662)	(2)	—	—	—
74,4	74,0	0,36218	64 · 566	—	α (800)	$2\frac{1}{2}$	227	221	223
74,9	74,5	0,36640	—	80 · 458	β (840)	(1)	—	—	—
—	—	—	—	—	α (733)	—	10	11	14
—	—	—	—	—	α (660), α (822)	—	$\left\{ \begin{array}{l} 31 \left\{ \begin{array}{l} 6 \\ 25 \end{array} \right. \\ 104 \left\{ \begin{array}{l} 25 \\ 98 \end{array} \right. \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 35 \left\{ \begin{array}{l} 10 \\ 25 \end{array} \right. \\ 94,4 \left\{ \begin{array}{l} 6,4 \\ 88 \end{array} \right. \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 13 \\ 25 \end{array} \right.$
81,7	81,3	0,42352	75 · 565	—	α (751), α (555)	1	$\left\{ \begin{array}{l} 104 \left\{ \begin{array}{l} 6 \\ 98 \end{array} \right. \\ 634 \left\{ \begin{array}{l} 634 \\ 634 \end{array} \right. \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8 \\ 78 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8 \\ 78 \end{array} \right.$
82,4	82,0	0,43041	76 · 566	—	α (662)	8	634	634	634
83,7	83,3	0,44166	—	96 · 461	β (844)	(1)	—	—	—
84,8	84,4	0,45121	80 · 564	—	α (840)	7	539	569	586
86,8	86,4	0,46860	83 · 564	—	α (911), α (753)	1	$\left\{ \begin{array}{l} 120 \left\{ \begin{array}{l} 66 \\ 54 \end{array} \right. \\ 116 \left\{ \begin{array}{l} 69 \\ 47 \end{array} \right. \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 76 \\ 42 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 76 \\ 42 \end{array} \right.$

Tabelle I (Fortsetzung).

$2d-s$ $= 2\theta$	2θ korrig.	$\sin^2 \theta$	α $Q \cdot (h^2 + k^2 + l^2) \cdot 10^4$	β $Q \cdot (h^2 + k^2 + l^2) \cdot 10^4$	Indizes	Inten- sität ⁵⁾ gesch.	Intensitäten berechnet		
							$u = 0,30$	$u = 0,31$	$u = 0,32$
90,0	89,6	0,49651	—	108 · 459	$\beta (10 \cdot 22), \beta (666)$	(1)	—	—	—
—	—	—	—	—	$\alpha (664)$	—	4	7	8
92,1	91,7	0,51483	91 · 565	—	$\alpha (931)$	1	116	133	150
95,4	95,0	0,54358	96 · 566	—	$\alpha (844)$	8	581	540	511
97,3	96,9	0,56007	99 · 565	—	$\alpha(933), (755), (771)$	1	106 { 26 26 54	110 { 33 20 57	117 { 43 15 59
—	—	—	—	—	$\alpha (10 \cdot 20), (862)$	—	5 { 4 1	3,5 { 3 0,5	2,1 { 2 0,1
102,6	102,2	0,60566	107 · 566	—	$\alpha (773), \alpha (951)$	1	145 { 81 64	146 { 72 74	148 { 62 86
103,2	102,8	0,61077	108 · 565	—	$\alpha (10 \cdot 22), \alpha (666)$	10	696 { 174 522	696 { 174 522	696 { 174 522
107,4 ³⁾	107,0	0,64619	—	140 · 461	$\beta (10 \cdot 62)$	1½	81 + β	69 + β	57 + β
107,8	107,4	0,64953	115 · 564	—	$\alpha (953)$				
109,2	108,8	0,66113	—	144 · 459	$\beta (12 \cdot 00), (884)$	(1)	—	—	—
111,0	110,6	0,67592	(120 · 564)	147 · 460	$\beta (11 \cdot 51), (777)$ $\alpha (10 \cdot 42)$	1	2 + β	1 + β	2 + β
113,4	113,0	0,69537	123 · 565	—	$\alpha (11 \cdot 11), \alpha (775)$	1	86 { 36 50	75 { 31 44	67 { 29 38
116,8	116,4	0,72232	128 · 564	—	$\alpha (880)$	3	223	215	217
118,9 ⁴⁾	118,5	0,73858	131 · 5638	160 · 461	$\alpha (971, 955, 11 \cdot 31)$ $\beta (12 \cdot 40)$	4	188 { 66 + β 56 66	188 { 64 + β 50 74	181 { 63 + β 42 76
—	—	—	—	—	$\alpha (866), (10 \cdot 60)$	—	7,1 { 0,1 7	8,6 { 0,6 8	8 { 1,5 6,5
125,2	124,8	0,7854	139 · 565	—	$\alpha (973), \alpha (11 \cdot 33)$	2	156 { 104 52	159 { 110 49	161 { 112 49
126,1	125,7	0,79177	140 · 565	—	$\alpha (10 \cdot 62)$	12	847	847	847
129,3	128,9	0,81398	144 · 565	—	$\alpha (12 \cdot 00), \alpha (884)$	9	545 { 91 454	561 { 86 475	562 { 80 482

$$Q_\alpha = 0,005642 \quad Q_\beta = 0,004586$$

$$a = 10,245 \text{ \AA.} \quad a = 10,248 \text{ \AA.}$$

- 1) Durch Primärfleck überdeckt; wurde in Drehkristallaufnahmen deutlich beobachtet.
- 2) Koinzidenz von $\alpha (620)$ und $\beta (444)$.
- 3) Diffuse Doppellinie von $\alpha (953)$ und $\beta (10 \cdot 62)$.
- 4) Koinzidenz von $\alpha (971, 955, 11 \cdot 31)$ und $\beta (12 \cdot 4 \cdot 0)$.
- 5) Die Intensitäten der reinen β -Linien sind in Klammern gesetzt.

Alle Linien lassen sich nach Raumgruppe O_h^7 indizieren, die beobachteten Intensitäten nach folgender Struktur, die 8 Moleküle $(Ca, Na, Mn)_2Sb_2(O, OH, F)_7$ in der Elementarzelle verlangt, deuten:

16 (Ca, Na, Mn) : Punktlage	16b; $\frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}$, $\frac{5}{8}\frac{5}{8}\frac{1}{8}$ usw. nach Wyckoff ¹⁾	
16 Sb	» 16c; $\frac{1}{8}\frac{3}{8}\frac{7}{8}$, $\frac{7}{8}\frac{1}{8}\frac{3}{8}$ usw.	»
48 O	» 48c; $u00$; $u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$; usw.	»
8 $OH(F)$	» 8f; $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ usw.	»

Daraus geht hervor, daß weder die von Schaller noch die von Damour angegebene Romeitformel der Struktur gerecht werden kann, sondern daß die Zusammensetzung des frischen und reinen Romeits dem Idealtypus $CaNaSb_2O_6OH$ nahekommen muß. Innerhalb dieser Formel ist die Möglichkeit für anderwertige Verhältnisse von $(Ca + Mn) : Na$ und $O : OH$ gegeben, wenn man sie allgemeiner hält und $(Ca, Mn, Na)_2Sb_2(O, OH, F)_7$ schreibt. Jedoch geht, wie unten gezeigt wird, aus Valenzverteilungsgründen hervor, daß die 48zählige Anionenlage vornehmlich von O^{-2} , die 8zählige vor allem von OH^{-1} , eventuell F^{-1} besetzt sein muß.

Die Intensitätsberechnung unter Berücksichtigung der F -Kurven ergibt, wie Tabelle I zeigt, beste Übereinstimmung bei Annahme des O -Parameters zu 0,30a. Die F -Kurven für O und Ca wurden der Arbeit von Bragg und West²⁾ entnommen, letztere unter Berücksichtigung des isomorphen Ersatzes: Ca durch Na und Mn , etwas modifiziert. Für Sb^{+5} wurde nach der Formel von Hartree³⁾ folgender atomarer Streuungsverlauf berechnet (Tabelle II).

Tabelle II.
Tabelle der atomaren F -Werte für Sb^{+5} .

$1/\lambda \cdot \sin \theta$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
F_{Sb}	42,0	36,0	30,2	26,2	23,0	20,8	18,6	16,6	14,9

Die Struktur entspricht so der von v. Gaertner (l. c.) für Pyrochlor, von F. Machatschki (l. c.) für Atopit (Romeit) von Brasilien, von E. Brandenberger⁴⁾ für Koppit vom Kaiserstuhl angegebenen,

1) R. W. G. Wyckoff, The analytical Expression of the Results of the Theorie of Space-Groups. Carneg. Inst. Publ. Nr. 318. 1922.

2) W. L. Bragg and J. West, A technique for the X-Ray examination of crystal structures with many parameters. Z. Krist. 69, 118. 1929.

3) D. R. Hartree, The atomic structure factor in the intensity of reflexion of X-ray by crystals. Phil. Mag. 50. 1925.

4) E. Brandenberger, Die Kristallstruktur von Koppit. Z. Krist. 76, 322. 1931.

nur sind hier die Lagen von $Ca(Na, Mn)$ und Sb vertauscht angenommen worden; damit tritt OH in die 8zählige Lage 8f (statt 8g) und der Parameter der 48zähligen Lage ändert sich von $\frac{1}{5}$ auf $\frac{3}{10}$.

Die kubische Elementarzelle (Translationsgruppe I') hat eine Kantenlänge von 10,26 Å und enthält 8 Einheiten von der vereinfacht geschriebenen Formel $X_2Z_2(O, OH, F)_7$. Die Umgebung der Kationen ist derartig, daß jedes $Ca(Na, Mn)$ -Atom von 8 Anionen in etwa rhomboedrischer Gruppierung umlagert ist. An den beiden Schnittpunkten der Polkanten jedes dieser wenig gestauchten »Rhomboeder« liegen die Hydroxylionen; der Stauchung wegen haben sie von dem zentralen Kation einen kleineren Abstand als die übrigen umgebenden Kationen. Die Umgebung der Antimonatome durch je 6 Sauerstoffatome ist annähernd oktaedrisch.

Tabelle III.

Pulveraufnahme von Romeit + $NaCl$ (Piemont).
Kameradurchmesser 57,3 mm. Cu -Strahlung.

$2d - s$ $= 2\vartheta$	$2\vartheta NaCl$ theoret.	$2\vartheta Romeit$ korrig.	$\sin^2 \vartheta$	$Q \cdot (h^2 + k^2 + l^2) \cdot 10^3$	α Indizes
29,1		28,86	0,06210	11 · 5645	311
30,45		30,17	0,06771	12 · 5642	222
32,0	31,74	—	—	—	—
35,2		34,92	0,09002	16 · 5626	400
45,9	45,50	—	—	—	—
50,65		50,24	0,18011	32 · 5628	440
57,0	56,54	—	—	—	—
60,2		59,71	0,24782	44 · 5632	622
63,1		62,60	0,26990	48 · 5623	444
65,3		64,78	0,28695	51 · 5626	711, 551
70,8		70,23	0,33088	59 · 5609	731, 553
74,4		73,80	0,36050	64 · 5632	800
76,0	75,38	—	—	—	—
82,3		81,63	0,42722	76 · 5634	662
84,8	84,10	—	—	—	—
95,3		94,49	0,53914	96 · 5616	844
102,2	101,31	—	—	—	—
103,2		102,3	0,60652	108 · 5616	10 · 22, 666
111,1	110,22	—	—	—	—
116,7		115,8	0,71762	128 · 5607	880
125,8 ¹⁾		124,9	0,78607	140 · 5614	10 · 62
128,9		128,0	0,80783	144 · 5610	12 · 00, 884

$$Q_\alpha = 0,005624, \quad a = 10,261 \pm 0,008 \text{ Å.}$$

1) Diffus.

Aus einem Pulverdiagramm mit NaCl als Vergleichssubstanz wurde die Gitterkonstante zu $a = 10,261 \pm 0,008 \text{ \AA}$ berechnet (Tabelle III).

Die Idealformel $\text{CaNaSb}_2\text{O}_6\text{OH}$ würde daher bei 8 Molekülen in der Elementarzelle ein spezif. Gewicht von 5,123 verlangen. Angegeben wird von Schaller als experimentell bestimmte Dichte: 5,074, von Damour: 4,713. Da von Schaller reinstes Material verwendet wurde, ist der erste Wert wahrscheinlicher.

Zum Vergleich seien die Gitterkonstanten der übrigen röntgenographisch untersuchten Minerale des Pyrochlortypus angeführt:

Pyrochlore: $10,331\text{--}10,376 \text{ \AA}$ (v. Gaertner)

Atopit (Romeit) von Ouro-Preto, Brasil: $10,267 \pm 0,008 \text{ \AA}$
(F. Machatschki)

Koppit, Kaiserstuhl: $10,37 \pm 0,01 \text{ \AA}$ (E. Brandenberger).

Mit dem Parameterwert $u = 0,30a$ ergeben sich folgende Atomabstände:

Ca—O	$2,55 \text{ \AA}$	O—O	$2,90 \text{ \AA}$ und $2,67 \text{ \AA}$
Ca—OH	$2,23 \text{ \AA}$	O—OH	$3,08 \text{ \AA}$
Sb—O	$1,97 \text{ \AA}$		

Diese Werte stimmen sehr gut mit den sonstigen Erfahrungen über die Raumbeanspruchung der Ionen überein.

F. Machatschki hat darauf hingewiesen, daß man für den Atopit von Brasilien auf Grund der Struktur 1,6% Wasser oder 3,5% Fluor erwarten sollte; in der Analyse von Hussak war weder H_2O noch F angegeben. Die von F. Machatschki übersehenen neueren Analysen von W. T. Schaller geben sowohl für den Atopit (Romeit) von Brasilien als auch für den Romeit von Piemont Beträge an Wasser an, die dem von der Struktur geforderten Betrag nahekommen.

Kennzeichnend für die Pyrochlor-Romeit-Reihe ist ein gewisser Prozentsatz an F oder OH . Für die bisher bekannten Glieder dieses Typus fordert nicht nur der allgemeine Valenzausgleich, sondern auch die Valenzverteilung im Gitter im Sinne von L. Pauling¹⁾ das Vorhandensein von einwertigen Anionen²⁾.

Betrachten wir den Idealromeit von der Zusammensetzung $\text{CaNaSb}_2\text{O}_6\text{OH}$! Jedem O-Atom in der 48zähligen Punktlage gehören 2 (Ca, Na)

1) L. Pauling, The principles determining the structure of complex ionic crystals. Sommerfeld-Festschrift, Leipzig 1928. J. Am. chem. Soc. **51**, 1010. 1929.

2) Dem entsprechen auch die Untersuchungen von Joly (Ann. sc. l'ec. norm. sup. **6**, 164. 1877) und von P. J. Holmquist (Bl. geol. Inst. of Upsala **3**, Nr. 5. 1896), die gezeigt haben, daß $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ und $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ nicht mehr kubisch, sondern rhombisch kristallisieren.

[8-Koordination] und 2 *Sb* [6-Koordination] an. Deshalb entfällt darauf die folgende Valenzmenge:

$$\frac{3}{8} + \frac{5}{3} = \frac{9 + 40}{24} \sim 2.$$

Jedem *OH*-Ion (Punktlagen 8f) sind 4 (*Ca*, *Na*) zugeordnet. Valenzmenge daher $\frac{8}{2} \sim 4$.

Die geringfügigen Abweichungen von 2 bzw. 1 sind auch in andern Strukturen beobachtet worden und widersprechen Paulings Valenzverteilungsgesetz nicht. In Pyrochloren, die kein *F* und *OH* enthalten, müßte (*Ca*, *Na*) durch 4wertige Kationen ersetzt werden. So ist die Verbindung *Th₂Fe₂O₇* im Sinne der Valenzverteilungsregel als Pyrochlor denkbar:

$$O \text{ (48zählige Lage): } 2 \text{ Th} + 2 \text{ Fe} = \frac{8}{2} + \frac{8}{2} = 2,$$

$$O \text{ (8zählige Lage): } 4 \text{ Th} = \frac{16}{8} = 2.$$

Eine andere Frage ist aber, ob der kleine Abstand *Ca—OH* eine Substitution von *OH* durch *O* zuläßt.

Der Name Atopit darf wegen der chemischen und strukturellen Identität mit dem Romeit wohl fallen gelassen werden; die beiden Mineralien unterscheiden sich in einwandfreiem Zustand höchstens durch den größeren oder kleineren Gehalt an *Mn* und *Fe*. Aus Prioritätsgründen müßte der Name Romeit bevorzugt werden.

II. Schneebergit.

Die Formel des Schneebergits ist nach W. T. Schaller *CaSbO₃* bzw. *2 CaO · Sb₂O₃ + 2 CaO · Sb₂O₅*. Auf Grund einer direkten Sauerstoffbestimmung durch Zersetzung des Minerals im Wasserstoffstrom und Wägung des sich bildenden Wassers kam er nämlich zu der Auffassung, daß *Sb* zur einen Hälfte in dreiwertiger Stufe, zur andern in fünfwertiger Stufe vorhanden sein müsse.

Danach wäre die Abgliederung des Schneebergites als neue Mineralgattung berechtigt gewesen. Bevor die einzige vollständige quantitative Analyse des Schneebergits vorlag, betrachtete A. Brezina¹⁾ den Schneebergit als dimorph mit Romeit, den man häufig für tetragonal ansah und P. Groth²⁾ hielt es damals für möglich, daß der Schneebergit identisch mit dem Atopit sein könnte. Auf Grund der Untersuchungen von Schaller ist später in den Mineralogischen Tabellen von Groth und Mieleitner der Schneebergit als selbständige Spezies aufgeführt.

1) A. Brezina, Über ein neues Mineral, den Schneebergit. Verh. geol. Reichsanst. Wien 1880, S. 313.

2) P. Groth, Übersicht der Mineralien 1894, S. 81.

Zuerst stand für die röntgenographische Untersuchung nur eine kleine Schneebergitstufe aus dem Mineralog. Institut der Universität Graz zur Verfügung. Der Schneebergit saß in winzigen Oktaedern in Hohlräumen einer aus Kupferkies, Zinkblende, Quarz und gelbgrünem Granat bestehenden Stufe vom Schneeberg in Tirol. Um die Stufe mit dem seltenen Mineral nicht zu zerstören, konnte nur ein kleiner Kristall für eine Drehaufnahme abgetrennt werden. Diese Aufnahme wurde unter Drehung um die [110]-Achse ausgeführt und erwies sich auf den ersten Blick als völlig identisch mit einer Vergleichsaufnahme von Romeit, Miguel Burnier. Man erhält für den Identitätsabstand I. A. in der Richtung [110] folgende Werte (Tabelle IV).

Tabelle IV.

Drehkristallaufnahme um [110].

Kameradurchmesser: 64,7 mm, Cu-Strahlung.

a) Romeit, Miguel Burnier.			b) Schneebergit, Tirol.		
Nr.	Schichtlinien- abstand $2e$	I. A.	Nr.	Schichtlinien- abstand $2e$	I. A.
I.	14,2	7,16	I.	14,0	7,25
II.	30,5	7,20	II.	30,1	7,28
III.	54,5	7,14	III.	52,0	7,35

Daraus: $a = 10,2 \pm 0,1 \text{ \AA}$. $a = 10,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$.

Hofrat Prof. Tornquist stellte dann noch eine Schneebergitstufe aus der Sammlung des Geolog.-Mineralog. Institutes der Techn. Hochschule in Graz zur Verfügung, wofür ihm der beste Dank ausgesprochen werden soll. Diese Stufe zeigte den Schneebergit neben gelbgrünem Granat, mit dem der Schneebergit früher bekanntlich häufig verwechselt wurde, und Zinkblende in kleinen Nestern in Gips.

Der Stufe konnte eine kleine Menge kristallinen Schneebergites für die Herstellung einer Pulveraufnahme entnommen werden, die sich ebenfalls hinsichtlich der Linienlage und der Intensitäten als nicht unterscheidbar von den Romeitfilmen erwies. Deshalb kann auf eine Wiedergabe der Filmvermessungsdaten verzichtet werden.

Dasselbe Pulver wurde dann noch mit Steinsalz als Vergleichssubstanz aufgenommen. Die Ausmessung dieses Filmes führte für den Schneebergit zur Gitterkonstante $a = 10,296 \pm 0,008 \text{ \AA}$ (Tabelle V).

Die Gitterkonstante des Schneebergits ist somit um einige Promille größer als die von Romeit, Brasilien ($a = 10,267 \text{ \AA}$) und von Romeit,

Tabelle V.
 Pulveraufnahme von Schneebergit + $NaCl$.
 Cu -Strahlung. Kameradurchmesser 57,3 mm.

$2d - s$ $= 2\theta$	$2\theta NaCl$ theoret.	2θ Schnee- bergit, korrig.	$\sin^2 \theta$	$Q \cdot (h^2 + k^2 + l^2) \cdot 10^6$	α Indizes
30,15		30,05	0,06720	12 · 5600	222
31,85	31,74	—	—		
34,85		34,72	0,08903	16 · 5564	400
45,7	45,50	—	—		
50,35		50,12	0,17941	32 · 5606	440
56,85	56,54	—	—		
59,7		59,38	0,24533	44 · 5576	622
62,7		62,37	0,26812	48 · 5586	444
64,85		64,52	0,28490	51 · 5586	711, 554
66,65	66,31	—	—		
70,50		70,17	0,33038	59 · 5599	731, 553
75,7	75,38	—	—		
81,7		81,33	0,42463	76 · 5587	662
84,5	84,10	—	—		
89,4		88,97	0,49101	88 · 5579	664
91,1	90,50	—	—		
94,6		94,14	0,53610	96 · 5585	844
101,8	101,31	—	—		
102,5		102,0	0,60396	108 · 5592	10 · 22, 666
110,65	110,22	—	—		
115,8		115,25	0,71329	128 · 5573	880
120,3	119,68	—	—		
124,9		124,26	0,78147	140 · 5582	10 · 62

$$Q_a = 0,005586, \quad a = 10,296 \pm 0,008 \text{ \AA}.$$

Piemont ($a = 10,261 \text{ \AA}$). Daß dies tatsächlich der Fall ist, ergibt sich aus der Beobachtung, daß in den Filmen mit Steinsalz bei Romeit die Linien Steinsalz α (440) und Romeit α (666), α (10,22) deutlich getrennt sind, indem sich die Romeitlinie nach dem größeren Glanzwinkel hin verschiebt, während beim Schneebergit der innere Rand der Schneebergitlinie fast über den äußeren Rand der Steinsalzzlinie fällt (vgl. Tabelle III und V).

Auf Grund der vorliegenden Untersuchung muß man annehmen, daß auch die Zusammensetzung des Schneebergites sich der Formel $(Ca, Na, Fe)_2Sb_2O_6(OH)$ sehr nähern muß. Es ist daher wahrscheinlich, daß die von W. T. Schaller gefundenen 1,67% Wasser nicht erst beim Pulvern

adsorbiert wurden, sondern dem Schneebergitmaterial von Anfang an eigen waren. Für eine neue sorgfältige Analyse, die wünschenswert wäre, dürfte gegenwärtig das nötige einwandfreie Schneebergitmaterial kaum mehr zu beschaffen sein.

Es ist mir eine Freude, Herrn Prof. Dr. F. Machatschki für viele Anregungen und sein stetes, überaus hilfsbereites Interesse an der vorliegenden Arbeit auch an dieser Stelle herzlich danken zu dürfen!

Mineralogisches Institut Tübingen, im Oktober 1934.

Eingegangen am 9. November 1934.

Einfache Kohäsionsversuche III.

Die (110)-„Spaltung“ am Steinsalz.

Von

H. Tertsch in Wien.

(Mit 5 Textfiguren.)

Als Abschluß der messenden Spaltungsversuche am Steinsalz, die bisher in zwei Mitteilungen in dieser Zeitschrift veröffentlicht wurden¹⁾, kam die »Spaltung« des Steinsalzes nach den Druckflächen des Rhombendodekaeders mit der in I beschriebenen Apparatur und Versuchsanordnung zur Untersuchung. Jeder Versuch zu einem theoretischen Ansatz bezüglich des Spaltvorganges bei Steinsalz mußte sich unbedingt auch auf Erfahrungen über die Kohäsionsverhältnisse nach den (110)-Ebenen stützen können. So wurde auch die (110)-Spaltung in genau der gleichen Weise, nach den gleichen Gesichtspunkten und an dem gleichen Material untersucht, wie die (100)-Spaltung.

Gemeinsam für alle Versuchsreihen war die Art der Auflagerung des Spaltstückes gegenüber der Spaltschneide. Die quaderartigen Steinsalzspaltstücke wurden nach sorgfältigster Auswahl bezüglich Reinheit und Einheitlichkeit in ihren Ausdehnungen vermessen und dann der Spaltung zugeführt. Mehr noch als bei den früheren Versuchen erwies sich ausschließlich die »Dicke« (d) als maßgebend. Bei rechteckigen Stücken war es öfters möglich, die Spaltung am gleichen Stück, parallel zu sich selbst, zu wiederholen. Es mußte nur berücksichtigt werden, daß die bei dem ersten und den folgenden Versuchen von der gleichen Platte abgetrennten Stücke nicht die gleiche Form haben. Um sie dennoch vergleichbar zu machen, wurde folgender Vorgang eingehalten. Nach den bisherigen Erfahrungen war zu erwarten, daß die zur Spaltung aufgewendete Energie dann gleich bleibt, wenn das gleiche, vor der Schneide liegende Volumen abgetrennt wird. Da nun am gleichen Stück die Dicke unverändert bleibt, war nur dafür zu sorgen, daß vor der Spaltschneide ein flächengleiches Stück liegt. Bei dem Spaltbeginn wird

¹⁾ Einfache Kohäsionsversuche I, Z. Krist. 74, 476. 1930 und II, ebenda 78, 53. 1934.

eine Ecke abgeschnitten, bei dem parallelen Weiterspaltan je ein Parallelogramm, das mit dem abgetrennten Dreieck die gleiche Grundlinie besitzt. Sollen also, wie auch in I und II vor der Schneide Streifen gleicher Fläche (Breite) abgeschnitten werden, dann mußte die Abspaltung der Ecke in doppelter Entfernung von der Schneide erfolgen. Bei 5 mm breiten Streifen als Norm mußte die Ecke so abgespalten werden, daß sie genau 10 mm von der Schneide entfernt lag¹⁾ (Fig. 1).

Da wegen der Häßlichkeit der »Spaltflächen« nach (110) die Ergebnisse unsicherer waren als bei der (100)-Spaltung, wurde von einer Verfolgung des Einflusses verschiedener Abstände der Spaltschneide von der Ecke, bzw. Spaltkante des Stückes abgesehen und durchgehend mit »5 mm Schneidenabstand« gearbeitet.

Ganz besonders schwierig wurde die Auswahl der einzelnen Versuchsergebnisse wegen der unschönen Ausbildung der (110)-Spaltung. Bei der Würfelspaltung konnten mit Recht alle Versuche, die nicht eine vollständig einheitliche und glatte Spaltung ergaben, ausgeschaltet werden. Hier war dies unmöglich, da eine »einheitliche und glatte« (110)-Spaltung bekanntermaßen überhaupt nicht besteht. Selbst die schönsten Spaltungen nach (110), von denen z. B. Fig. 2 eine Vorstellung zu geben sucht, sind in ihren reinsten Teilen immer uneben, wie geflossen und stets nach der für Würfel und Rhombendodekaeder gemeinsamen Zonenachse gerieft. Diese Riefung ist überaus ungleichartig. Manchmal vergrößert sie sich zu Stufen aus den benachbarten Würfelflächen, manchmal bleibt sie nur als Andeutung erhalten, fehlt aber nie. Die zarten Streifen dürften nicht durch Kombinationsriefung mit (100) entstehen, sondern dürften Vizinalen der (110)-Fläche angehören. Sucht man nämlich die Fläche gegen ein Lichtsignal ab, so beobachtet man tatsächlich einen (110)-Reflex, aber nicht in einfacher Form, sondern zu einem langen, unscharfen Lichtstreifen ausgezogen. Nur die größeren Stufen leuchten gleichzeitig mit der Einstellung

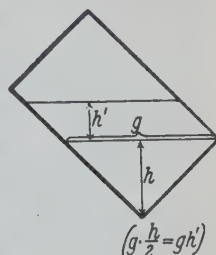


Fig. 1.

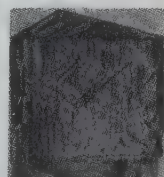


Fig. 2. Skizze einer der »Spaltflächen« nach (110).

1) Die beiden Seiten einer vor der Schneide liegenden Ecke, die den (100)-Flächen entsprechen, sind dann $\sqrt{2}$ cm lang. Selbstverständlich konnte die Spaltung nur so weit wiederholt werden, daß die Spaltkante noch mindestens $5 + 10 = 15$ mm von der hinteren Ecke entfernt lag. Bei kleinerem Abstand wäre nicht mehr die hintere Ecke mit dem Spaltstreifen flächengleich gewesen.

der entsprechenden (100)-Flächen auf. Daraus läßt sich nur entnehmen, daß eine einheitliche, genau gelagerte (110)-Fläche nie erhalten wird, sondern immer nur eine Fläche mit Kombinationsriefungen verschiedener Stärke, an der (110)-Vizinalen, aber auch (100)-Stufen teilnehmen. Nach den vorliegenden Versuchen kann die Bemerkung Kusnezows: »Wir kamen zu der Überzeugung, daß es unmöglich ist, Steinsalz in der (110)-Fläche zu spalten«, nur bestätigt werden. Die Lichtreflexe scheinen aber nicht ausschließlich auf (100)-Riefungen hinzudeuten, wie dies Kusnezow¹⁾ angibt. Dagegen kann Tokodys Anschauung, daß es sich bei der (110)-Spaltung um »Scheinflächen« handelt, durchaus in Geltung bleiben²⁾.

Eine sorgfältige Prüfung auch der besten (110)-Spaltung zeigt, daß auch diagonal verlaufende, allerdings sehr zarte und unsichere Streifensysteme ausgebildet sein können. Vielleicht handelt es sich dabei um Andeutungen weiterer (110)-Druckflächen. Jedenfalls sind auch die besten (110)-Spaltflächen kristallographisch durchaus nicht einheitlich.

Die ausführliche Beschreibung dieser Flächen läßt erkennen, daß eigentlich jedes Kriterium bezüglich der Brauchbarkeit der erzielten Fläche fehlt, und daß es durchaus dem subjektiven Ermessen überlassen bleibt, wann man ein Spaltergebnis als noch verwendbar und wann als durchaus unbrauchbar bezeichnet. Grundsätzlich wurden alle Fälle, wo größere Teile der (110)-Spaltung einheitlich nach einer der benachbarten Würfelflächen gespalten waren, ausgeschaltet. Interessant war, daß nicht nur die Würfelfläche der gleichen Zone ein solches Abspringen zeigte, sondern sogar Stufenbildung nach einer zur Grundfläche parallelen Würfelfläche auftrat. Manchmal waren tiefe Löcher ausgesprengt, manchmal bog sich die »Fläche« stark aus ihrer Richtung. Solche Fälle blieben natürlich unberücksichtigt. Nicht selten war die Spaltung an der Oberseite der Platte besser und glatter als gegen unten, wo sich die Unebenheiten gelegentlich bedenklich häuften. Auch hier wurden Fälle, die auf der Ober- und Unterseite ein gar zu verschiedenes Verhalten zeigten, ausgeschaltet. Jedenfalls war ich bemüht, nur die besten Fälle weiterhin in Rechnung zu stellen, um die an sich schon bedeutenden Fehlerquellen nicht noch zu vergrößern.

Schlagspaltung nach (110). Da bei einer, ohne jede Vorsicht vorgenommenen Zertrümmerung eines Steinsalzstückes durch Schlag (z. B. mit einem Hammer) fast ausschließlich Würfelspaltflächen neben

1) Kusnezow, Z. Physik **42**, 302 und 905. 1927 und **44**, 226. 1927 (vgl. auch I, 487, Anm. 1).

2) Tokody, Z. Krist. **73**, 116. 1930.

ganz unregelmäßigen Bruchflächen zu beobachten sind, lag der Schluß nahe, daß die Durchführung einer (110)-Spaltung viel mehr Energie fordern werde als die (100)-Spaltung. Die größte Überraschung war nun, daß das Gegenteil der Fall ist. Es war sofort deutlich, daß unsere Ansichten über den Spaltvorgang demnach eine sehr wesentliche Abänderung erfahren müssen (vgl. den folgenden Aufsatz). Der Unterschied in dem Energieverbrauch zwischen der (110)- und der (100)-Spaltung ist so groß, daß die Verwendung von 5 cm Fallhöhe bei einem Rammgewicht von 10 dkg ausgeschlossen war und ausschließlich mit 2 cm (!) Fallhöhe gearbeitet werden mußte, sollten die Schlagzahlen ein den tatsächlichen Spaltenenergien einigermaßen ähnliches Bild liefern.

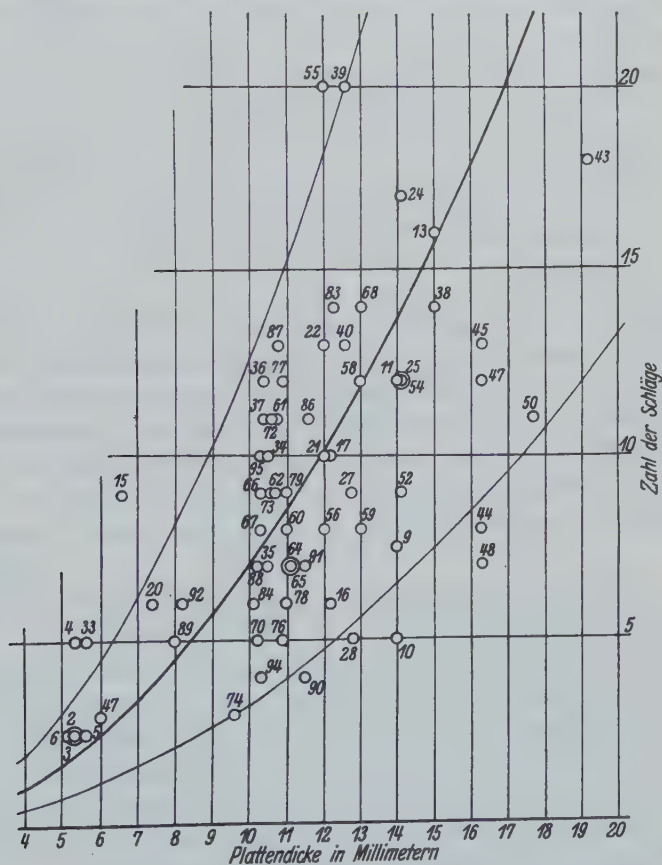


Fig. 3. Schlagspaltung. Streufeld bei 10 dkg Fallgewicht, 2 cm Fallhöhe und 1 cm Abstand von der Ecke (5 mm von der Spaltkante). Die »Mittelwertskurve« ist stark ausgezogen.

Die Fig. 3 zeigt, daß trotzdem das Streufeld der Versuchsergebnisse ziemlich häßlich aussieht. Lügen nicht schon anderweitige Erfahrungen vor, so wäre es wohl schwer geworden, hierin eine zahlenmäßige Abfolge zu erkennen. Die geringe Sicherheit in der Auswahl der »noch verwendbaren« Spaltergebnisse ließ es auch zweckmäßig erscheinen, eine größere Zahl der am Außenrande des Streufeldes liegenden Spaltpunkte zu streichen. Das parabolische Streufeld der (100)-Schlagspaltung ließ erwarten, daß auch jenes nach (110) einen ähnlichen Charakter aufweisen werde, daß also die Plattendicke (d) mit der zugehörigen Schlagzahl (z) durch die Beziehung $z = m \cdot d^2$ verbunden ist. So war z. B. für die Plattendicke 6 die Schlagzahl rund 3, für $d = 12$, eine solche von rund 11 Schlägen. Während sich also die Dicken wie 1 : 2 verhalten, zeigen die Schlagzahlen das Verhältnis 3 : 11, angenähert 1 : 4, womit wieder der parabolische Aufbau des Streufeldes wahrscheinlich wird. Von den 67 in der Fig. 3 dargestellten Fällen wurden die einzelnen m -Werte bestimmt und hiervon die 4 größten und 5 kleinsten (zwei stimmten nämlich zahlenmäßig überein) gestrichen. Aus den übrigen wurde in der üblichen Weise das Mittel gerechnet und so wurden die Grenzkurven und die Mittelwertskurven des Streufeldes ermittelt. Die hierfür gültigen Gleichungen sind:

Maximum: $z = 0,126 d^2$, Mittel: $z = 0,070 d^2$, Minimum: $z = 0,033 d^2$.

Rechnet man mit der in II, 69 festgelegten Beziehung zwischen Schlagzahlen und Fallhöhen die obigen Werte zwecks Vergleichs mit den Werten der (100)-Schlagspaltung (dortige Fig. 4 und 6) um, so ergeben sich für eine theoretische 5 cm-Fallhöhe folgende Gleichungen der berechneten Schlagzahlen (z'):

Maximum: $z' = 0,050 d^2$, Mittel: $z' = 0,028 d^2$, Minimum: $z' = 0,013 d^2$
 (0,139) (0,087) (0,041)

Die darunter gesetzten, eingeklammerten Zahlen sind der (100)-Schlagspaltung entnommen (II, 67).

Der Vergleich der auf gleiche Fallhöhe und gleichen »Schneidenabstand« gebrachten Streufelder ergibt, daß die (110)-Schlagspaltung rund dreimal leichter erfolgt als jene nach (100). Es wird von Interesse sein, den Gründen für dieses unerwartete Verhalten nachzugehen. Immerhin sei auch hier daran erinnert, daß bei Eintreiben einer Nadelspitze mit leichtem Schlag in eine Steinsalzplatte immer zuerst die (110)-Risse als »Schlagfigur« entstehen und nicht die (100)-Spaltung.

Bezüglich der Abhängigkeit der Spaltung von der kristallographisch richtigen Lage der Spaltspur wurden keine besonderen Versuchs-

reihen vorgenommen, da das unschöne Aussehen auch der besten Spaltflächen nach (110) allzu unsichere Möglichkeiten für die einwandfreie Festlegung allfälliger Lagebeeinflussungen bot. Doch sei bemerkt, daß einzelne ganz ungewöhnlich hohe Schlagzahlen, die ein beträchtliches Vielfaches der sonst üblichen Zahlen betrug, sich wohl am ehesten durch eine geringe Fehllage der Spaltspur erklären ließen. Das schon in II, 71 erwähnte Zittern und Rückprallen der Kristalle bei den Spaltschlägen hatte vielleicht in diesen Fällen eine nicht erkannte, geringfügige Drehung des Kristalles bedingt, welche dann zur Fehllage führte. Ist diese Vermutung richtig, dann würde auch hier wieder die Schlagspaltung zu den empfindlichen Spaltarten gehören, als die sie sich bei der (100)-Spaltung erwies.

Druckspaltung nach (110). Hier bewegten sich die Versuche genau in den erwarteten Bahnen und Beziehungen zur Druckspaltung der Würfelflächen. Entsprechend den seit jeher vermuteten Kohäsionsgrößen war die (110)-Druckspaltung vielmals schwieriger durchzuführen als die (100)-Spaltung. Auch hierbei zeigte sich wieder eine recht große Empfindlichkeit gegenüber dem kristallographisch richtigen Ansatz der Messerschneide auf der Spaltplatte. Die etwa 4–5mal schwierigere Durchspaltung nach den Rhombendodekaederflächen schränkte die Größe der der Messung zuführbaren Plattendicken stark ein. Man konnte über eine Dicke von etwa 2,5 mm nicht wesentlich hinauskommen und selbst innerhalb dieser Grenze waren bei den dickeren Platten mehrere Versuche deshalb ergebnislos geblieben, weil die durch den Apparat begrenzte Belastungsmöglichkeit von rund 5 kg nicht mehr ausgereicht hatte, die Spaltung tatsächlich durchzuführen. So sind für die dickeren Platten eigentlich nur die niederen Werte des Streufeldes ersichtlich, die höheren dagegen fehlen.

Wie bei den oben beschriebenen Schlagspaltungsversuchen wurde auch hier so vorgegangen, daß die freie Ecke 10 mm vor der Messerschneide lag, eine allfällige (110)-Spaltkante 5 mm vor ihr, um eben alle Versuche untereinander und mit den Versuchen für (100) direkt vergleichbar zu machen. Trotz der geringen Plattendicken war auch hier die Spaltfläche auf der Oberseite der Platte, wo die Schneide eingriff, häufig recht scharf, auf der Unterseite dagegen beträchtlich unsicherer und uneben. Oft wurde beobachtet, daß sich während des Belastungsvorganges plötzlich ein (100)-Sprung einstellte. Gleichwohl blieb die eigentliche (110)-Spaltung hiervon gänzlich unberührt, sowohl der Form, wie auch dem Gewichte nach. Ich unterließ es natürlich nicht, derartige Fälle besonders im Auge zu behalten, um zu ermitteln, ob diese Sprungbildung

nach dem Würfel allenfalls irgendeinen zahlenmäßig erkennbaren Einfluß auf den Spaltvorgang nimmt, doch war ein solcher Einfluß nie deutlich erkennbar. Die meisten der hierher gehörigen Fälle zeigten sogar ziemlich hohe Druckwerte, ohne aber irgendwie aus dem normalen Streufeld herauszufallen. Besonders bemerkenswert war dabei, daß die die (110)-Spaltung schief durchschneidenden Würfelsprünge fast nie dazu führten, in der (110)-Spaltung eine starke (100)-Stufe zu bilden, sondern daß sie diese Spaltung mit scharfer Schneide kreuzten. Wo stärkere Stufenbildungen nach (100) zu bemerken waren, blieben die betreffenden Fälle natürlich von der weiteren Behandlung ausgeschaltet.

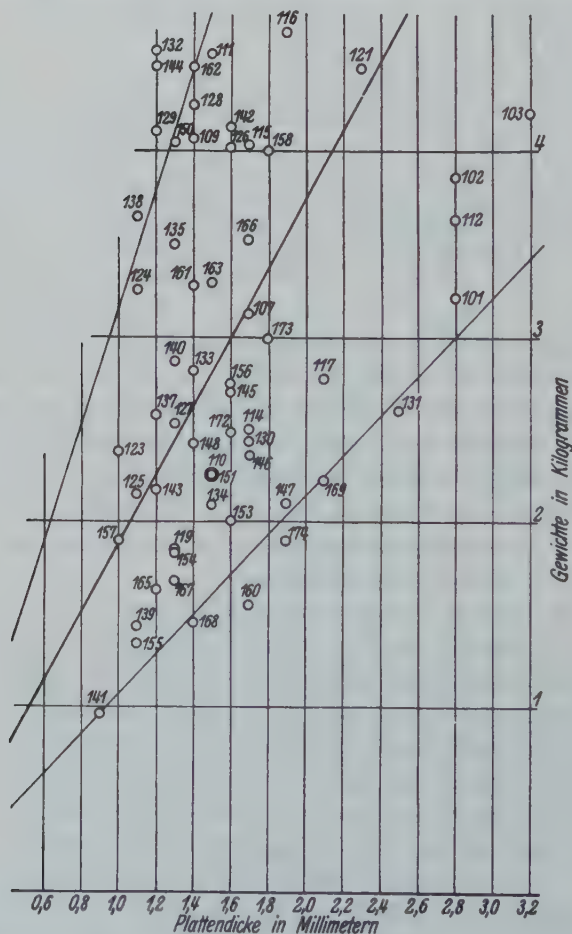


Fig. 4. Druckspaltung. Streufeld (Schneidenansatz wie bei der Schlagspaltung). Die »Mittelwertskurve« ist stark ausgezogen.

Die Messungsergebnisse sind leicht aus der Fig. 4 zu entnehmen. Um auch hier Klarheit über die Form des Streufeldes zu gewinnen, vergleiche man die Durchschnittsergebnisse etwa bei $d = 1,0$ mm und $d = 1,5$ mm. Im ersten Falle ist die Mittelbelastung 2,14 kg, im zweiten Falle 2,88 kg. In beiden Belangen liegt also das Verhältnis 2:3 vor, d. h. Plattendicke und Druckgewicht haben eine angenähert lineare Beziehung, genau wie bei der Druckspaltung der Würffläche (II, 55 ff.). Daher: $G = a \cdot d$ (G = Gewicht, d = Plattendicke). Aus dieser Gleichung läßt sich leicht für jeden Versuch das a berechnen und für die Grenzkurven des Streufeldes, wie auch für die Ermittlung der Mittelwertskurve verwenden. Von den 59 verwendbaren Fällen wurden 4 + 4 Extremfälle wie üblich ausgeschieden. Schneidenabstand: von der Ecke 10 mm, von einem (110)-Rand 5 mm.

Maximum: $G = 3,19 d$, Mittel: $G = 1,87 d$, Minimum: $G = 1,06 d$
 (0,64) (0,40) (0,23)

Die darunter gesetzten, eingeklammerten Werte sind der Druckspaltung bei der Würffläche entnommen (II, 57) und zeigen deutlich den beträchtlichen Kohäsionsunterschied der beiden Flächen, wenn sie der Druckspaltung unterzogen werden.

Zugspaltung nach (110). Nach den Erfahrungen bei der (100)-Spaltung wurde ausschließlich mit Keilschneiden und mit konstanter Tischspaltenbreite von 5 mm gearbeitet. Zwecks richtiger Auflagerung wurden, da die Tischspalte natürlich parallel zur Keilschneide bleiben mußte, auf dem Tisch unter 45° gegen den Spaltenrand Führungslinien eingeritzt, welche eine kristallographisch richtige Auflagerung des zu spaltenden Steinsalzstückes sicherten.

In sehr vielen Fällen traten vor Abschluß der Zugspaltung nach (110) scharfe Sprünge nach den Würfflächen (und nur nach diesen) auf, die aber wieder keinen erkennbaren Einfluß auf die tatsächliche Durchspaltung zeigten. Solange bei Auftreten solcher Sprünge nach (100) die Teile der Spaltplatte noch auf beiden Rändern der Tischspalte aufruhten, wurden bei sonst gut aussehender Spaltfläche nach (110) die Versuchsergebnisse weiter ausgewertet. Häufig waren diese Sprünge der Anlaß, daß das Spaltstück bei dem Durchknicken vollständig in Trümmer zerfiel, die der Hauptsache nach durch (100)-Flächen begrenzt wurden. Die beabsichtigte (110)-Spaltung war dann durch eine sehr grob sägeartige Zickzacklinie mit (100)-Zacken ersetzt und verbot jede weitere Berücksichtigung solcher Fälle.

Bei der Zugspaltung war häufig eine Form des neu gespaltenen Bruchrandes zu sehen, der bei Anwendung der Druck- und Schlagspaltung in dieser Deutlichkeit nie auftrat, nämlich daß die Bruchlinie oft als eine mehr oder minder stark gekrümmte Bogenlinie erschien. Es handelt sich dabei nicht um eine bloß grobe Annäherung an einen Bogen durch Vereinigung von (100)- und (110)-Sprüngen, sondern um einen wirklich krummlinigen Sprung, der zwar mit einer (110)-Spur beginnt und wieder in einer solchen endet, dazwischen aber kristallographisch nicht deutbar ist. Es war nicht zu ersehen, was den Anlaß oder die Ursache zu diesen ausgesprochenen Bogensprüngen bot, da doch auch hier nur sorgfältigst ausgesuchtes, einwandfreies Versuchsmaterial verwendet wurde. Selbstverständlich blieben alle Versuchsergebnisse, die nicht zu einer geradlinigen und so weit möglich einheitlichen (110)-Spaltung führten, von der weiteren Behandlung ausgeschlossen, so daß von über hundert Versuchen dieser Serie knapp 50 verwendet werden konnten. Der Mangel einer schönen glatten Spaltebene für (110) machte auch hier wieder die Auswahl der »noch verwendbaren« Versuche außerordentlich schwierig. Daher schien es auch wenig zweckmäßig, die Versuche mit geringen Abänderungen der Grundbedingungen in mehrfachen Serien zu wiederholen. Zum direkten Vergleich mit der (100)-Spaltung genügte die verwendete Versuchsanordnung.

Das Schaubild (Fig. 5) läßt erkennen, daß die Beziehung zur Plattendicke (d) nicht mehr einfach linear sein kann, wie bei der Druckspaltung. Dagegen ist nicht sicher, ob die das Streufeld beherrschende Kurvenform einer einfachen oder einer kubischen Parabel entspricht. Letztere wäre nach den Erfahrungen bei der (100)-Zugspaltung zu erwarten gewesen. Es wären also die Gleichungen $G = m \cdot d^2$ oder $G' = m' \cdot d^3$ denkbar. Leider war es nicht möglich, die Versuche (Gewichte) über einen größeren Dickenbereich auszudehnen, daß die Unterscheidung der beiden Abhängigkeitsmöglichkeiten trotz der Breite des Streufeldes unzweideutig erkennbar würde.

Im Schaubild sind beide Berechnungsarten ersichtlich gemacht, wobei das Streufeld und die Mittelwertskurve der einfach parabolischen Deutung ausgezogen, jene der kubischen Parabel gestrichelt sind. Die entsprechenden Gleichungen sind dann:

Einfache Parabel: Maximum $G = 0,898 d^2$, Mittel $G = 0,508 d^2$,
Minimum $G = 0,293 d^2$;

Kubische Parabel: Maximum $G' = 0,495 d^3$, Mittel $G' = 0,292 d^3$,
Minimum $G' = 0,173 d^3$.

Die Betrachtung der Kurven zeigt, daß die kubische Beziehung eine Reihe von Ergebnissen weit außerhalb ihrer Grenzkurven läßt, wogegen bei Verwendung der einfachen Parabel die natürlich auch hier

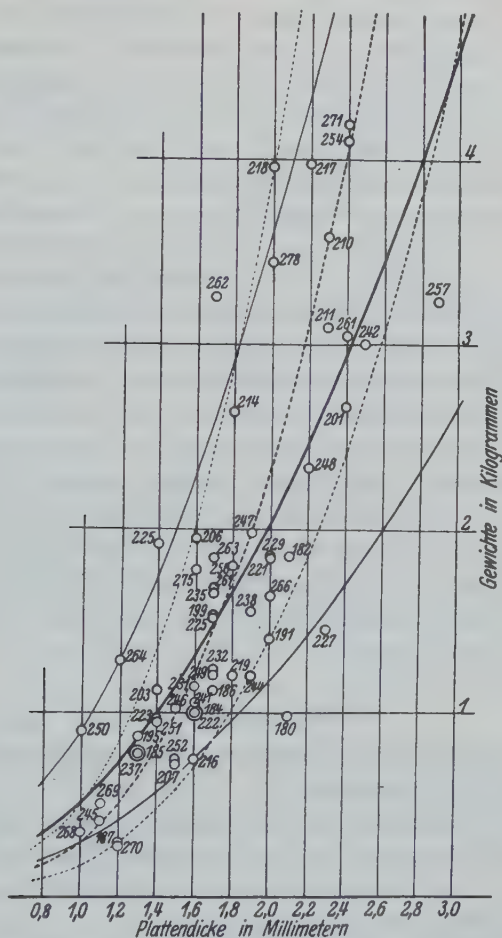


Fig. 5. Zugsplattung (Schneidenansatz wie bei der Schlagsplattung). Streufeldberechnung: nach einfacher Parabel — ausgezogene Linien; nach kubischer Parabel — gestrichelte Linien, »Mittelwertskurve«, starke Linie.

gestrichelten 4 größten und 4 kleinsten m -Werte in viel näherer und physikalischer verständlicherer Beziehung zu den Grenzen des Streufeldes stehen. Trotz der Erfahrung aus I, 490 und 494 scheint mir darum die quadratische Beziehung den vorliegenden Versuchsergebnissen besser zu entsprechen.

Es drängt sich die Frage auf, wie diese erste Unstimmigkeit zwischen den Versuchsergebnissen der (110)- und (100)-Spaltung zu verstehen wäre. Man könnte daran denken, daß es vielleicht auch schon bei der Würfelspaltung besser gewesen wäre, zur Abgrenzung des Streufeldes die quadratische statt der kubischen Beziehung zu verwenden. Es sei aber nochmals betont, daß sich bei der (100)-Zugspaltung die Einschließung in einfach parabolische Kurven als sehr wenig anschiemig an die tatsächlichen Verhältnisse erwies. Denkbar wäre noch, daß gerade wegen des Hineinspielens rein elastischer Verhältnisse, wie sie sich bei der Zugspaltung der Würfel Fläche zu verraten schienen, die Beanspruchung in der (100) und in der (110) grundsätzlich verschieden ausfällt und von vornherein nicht zu gleichartigen Versuchsergebnissen führt. Jedenfalls dürfte das Verhalten der »Gleitflächen« im Falle der Zugspaltung noch eine besondere Aufmerksamkeit beanspruchen.

Die Steinsalzversuche reichen noch nicht hin, tiefergehende Schlußfolgerungen zu versuchen, da derzeit noch nicht einmal die bezüglich der Elastizität so grundverschiedenen Erscheinungen spröder Minerale mit den Erfahrungen am Steinsalz in Vergleich gezogen werden können.

Unabhängig von all diesen offenen Fragen steht die Tatsache, daß ähnlich wie bei der Druckspaltung die (110)-Zugspaltung höhere Belastungen beansprucht als die (100)-Zugspaltung. Das Verhältnis der beiden Zugspaltungsenergien ist ungefähr 2 : 1, wenn man die kubische Parabelform zum Vergleich heranzieht.

Zusammenfassung.

Am Steinsalz wurde die »Spaltung« nach (110) mit den bisher angewendeten Methoden untersucht.

Die Schlag- und Druckspaltungsversuche für (110) fügten sich den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie jene für (100). Bei der Zugspaltung scheint jedoch das Abhängigkeitsgesetz einer einfach quadratischen (parabolischen) Funktion zu entsprechen.

Bezüglich der notwendigen Energiemengen bedarf die Druck- und Zugspaltung für (110) einer höheren Energie als jene für (100), dagegen bei der Schlagspaltung auffallenderweise einer niedrigeren Energie.

Eingegangen den 10. November 1931.

Wie erfolgt der Spaltungsvorgang bei Kristallen?

Von

H. Tertsch in Wien.

(Mit 3 Textfiguren.)

Aus den vorausgegangenen drei Darstellungen von messenden Spaltungsversuchen am Steinsalz ergaben sich gewisse Gesetzmäßigkeiten, die, wenigstens für dieses Mineral, zu einer Überprüfung der bisher geltenden Vorstellungen vom Spaltungsvorgang bei Mineralen zwingen.

Das zugrundeliegende Tatsachenmaterial sei hier nochmals kurz zusammengestellt:

1. Es gibt drei durchaus verschiedene Spaltarten: Schlag-, Druck- und Zugspaltung, wobei letztere in der Praxis nur sehr geringe Anwendung findet.

2. Schlagspaltung: Die Verteilung der Versuchsergebnisse gehorcht bei der (100)- und (110)-Spaltung den gleichen Gesetzen, jedoch ist, entgegen der Erwartung, die zur Spaltung nötige Energie bei (110) nur ungefähr ein Drittel jener bei (100). Die Spaltung erfolgt ruhig, ohne sprengungsartige Nebenerscheinungen.

3. Druckspaltung: Die Verteilung der Versuchsergebnisse folgt bei der (100)- und (110)-Spaltung wieder den gleichen Gesetzen, wobei der Energieverbrauch für (110) rund fünfmal größer ist als für (100). Die Spaltung vollzieht sich sehr heftig unter explosionsartigem Absprengen der Spaltteile.

4. Zugspaltung: Hier ergaben die Versuchsreihen für (100) und (110) keine gleichartigen Anordnungen der Versuchsergebnisse [kubische Parabel bei (100), quadratische bei (110)]. Der Energieverbrauch für die (110)-Spaltung war ungefähr doppelt so groß wie jener bei der (100)-Spaltung. Die Begleiterscheinungen bei der Spaltung halten sich etwa in der Mitte zwischen jenen der anderen Spaltarten.

Daraus ergibt sich zunächst, daß die Schlagspaltung nicht nur wegen des geringen Energieverbrauches gegenüber den beiden anderen Spaltarten eine Sonderstellung einnimmt, sondern sich auch im Spalt-

vorgang ganz anders verhalten muß, sonst wäre das merkwürdige, der Kohäsion scheinbar widersprechende Energieverhältnis von (100):(110) nicht möglich.

Die Druck- und Zugspaltung erweisen sich beide als innerlich verwandter, hauptsächlich im Hinblick darauf, daß beide für (110) einen höheren Energieverbrauch fordern als für die (100).

Was also im allgemeinen unter Mineralspaltung zusammengefaßt wird, umschließt tatsächlich außerordentlich verschiedenartige Vorgänge, die sich bestimmt nicht alle auf die gleiche, strukturell-rechnerische Art deuten lassen. Genau so, wie schon früher unbestreitbar zu erkennen war, daß die Verhältnisse des Idealkristalles zur Erklärung der Spalterrscheinungen nicht hinreichen, und man demnach an den Realkristall mit den Smekalschen »Lockerstellen« anknüpfen muß, so ergibt sich auch aus den jetzt vorliegenden Untersuchungen, daß eine rein geometrische Spekulation am Idealgitter den tatsächlichen Verhältnissen nicht gerecht wird.

Das oft mit einem sprengungsartigen Auseinandertreiben der Spalthälften verbundene, sprunghafte Auftreten der (Druck-)Spaltung zeigt unzweideutig, daß hier beim Spalten abstoßende Kräfte erheblich mitspielen. Darauf deutet auch die mehrfach überprüfte Tatsache, daß sich bei einem erst angespaltenen Stück die Spaltung ohne äußeres Zutun in der gleichen Ebene noch etwas fortsetzen kann. Demnach müssen unbedingt abstoßende Kräfte¹⁾ vorausgesetzt werden und das zwingt zu der gleichen Vorstellung vom Kräftespiel der Ionen, wie dies schon seinerzeit ausführlicher dargetan wurde²⁾. Die Kohäsion eines Kristalles läßt sich durch die Anziehungskräfte der Bausteine allein nicht deuten, sondern erfordert noch die Einbeziehung der sicher bestehenden Abstoßungskräfte, wie sich aus dem grundverschiedenen Spaltverhalten von Diamant und Zinkblende trotz geometrisch völlig gleicher Verteilung der Gitterbausteine ergibt. Die a. a. O. mitgeteilten Versuche, den Kohäsionsunterschieden strukturtheoretisch näher zu kommen, zeigten zwar erfreuliche Beziehungen zu der tatsächlich

1) Es werden dabei als abstoßende Kräfte die Coulombschen Kräfte unter den Partikeln von gleichem Ladungssinn bezeichnet. Für diese erste, rohe Betrachtung sollen überhaupt nur die Coulombschen Kräfte diskutiert, die Bornschen Abstoßungskräfte hingegen vernachlässigt werden. Es handelt sich hier darum, ein Bild des Spaltvorganges in seinen verschiedenen Variationen zu entwickeln, welches qualitativ die beobachteten Eigentümlichkeiten der verschiedenen Arten, Steinsalz nach (100) und (110) zu spalten, wiederzugeben vermag.

2) Tschermaks Mitt. 35, 13. 1921; Z. Krist. 58, 293. 1923; 65, 712. 1927 und Ctblt. Min. (A) 1929, 79.

beobachteten Spaltung, ließen aber in einzelnen Fällen um so deutlicher erkennen, daß sich der Spaltvorgang auf so einfache Art nicht restlos erfassen läßt.

Daß der Spaltvorgang mit dem Gitterbau im allereinsten Zusammenhang stehen müsse, war schon seit den Tagen Bravais' klar und bestätigte sich durch die zahlreichen Strukturerschließungen der letzten Jahre. Wie so häufig zeigte sich aber bei genauerem Studium auch hier, daß das ganze Spaltproblem viel verwickelter und schwieriger ist, als man noch vor wenigen Jahren voraussetzen durfte. Die erste Komplikation ergab sich durch den übergroßen Kohäsionsunterschied zwischen den Spaltflächen und den übrigen Gitterebenen, zu deren Verständlichung die Heranziehung der »Lockerstellen« unerläßlich war. Die zweite Erschwerung lag aber in der Feststellung des Auftretens verschiedener Spaltarten, also in der Erkenntnis, daß hier überhaupt kein einheitlicher Vorgang vorliegt.

Die Spaltung kann auf zweierlei Weise erfolgen: 1. durch Sprengung nach einer Gitterebene, 2. durch Teilung (Zerreißen) nach einer solchen. Im ersten Falle liegt die wirksame Kraft innen, d. h. bei der Sprengung werden von innen aus zwei Netzebenen auseinander getrieben. Im zweiten Falle wirkt dagegen eine äußere Kraft, die zur Zerreißen des Gitters führt. Ursprünglich war nur die zweite Vorstellung verbreitet. Man stellte sich vor, daß sozusagen eine Schneide zwischen zwei Gitterebenen getrieben wird und den Kristall längs der Ebene der geringsten Kohäsion keilartig auseinanderreißt. Die Vorstellung einer Sprengung stützt sich dagegen auf die tatsächliche Beobachtung des Spaltvorganges bei der Druckspaltung mit ihren explosionsartigen Nebenerscheinungen. Jeder Versuch, aus den Spaltemessungen den Spaltvorgang selbst zu erfassen, muß diese beiden Möglichkeiten ins Auge fassen. Dazu ist aber unbedingt eine Überlegung über die Kohäsionskräfte innerhalb des Gitters nötig.

Die Kohäsionsbeziehungen im Idealgitter des Steinsalzes. Im ungestörten Gitter sind gleich viele *Na*- und *Cl*-Ionen. Zwischen den ungleichen Ionen besteht Anziehung, zwischen den gleichen Abstoßung. In beiden Fällen sind entsprechend dem Coulombschen Gesetz die Kräfte: $\frac{e_1 \cdot e_2}{r^2}$, wenn e_1 und e_2 die Ladungen der einzelnen Ionen bedeuten. Da in beiden Fällen nach außen hin nur jeweils die (positive oder negative) Ladung eines Elektrons in Frage kommt, sei die Gesamtgröße des Ions nicht weiter in Betracht gezogen. Setzt man die Kantenlänge des Elementarwürfels (4 NaCl) = 1, so ist der

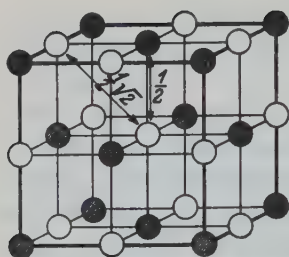


Fig. 1. Ionenabstände im ungestörten Steinsalzgitter.

Abstand der einander zunächst gelegenen ungleichen Ionen $= \frac{1}{2}$, jener der gleichen Ionen $= \frac{1}{2} \sqrt{2}$ (Fig. 1).

Die Netzebenen von (100) und (110) sind beide »gemischte« Ebenen, d. h. sie enthalten in jeder Ebene beide Ionenarten in sich. Außerdem sind alle (100)- bzw. (110)-Ebenen einander völlig gleich. Es läßt sich zu jedem Baustein der Ebene A in der ihr zunächst liegenden Parallelebene B ein Baustein des gleichen und einer des gegensätzlichen Ions zuordnen, da im Idealgitter die Zahl der Bausteine in A und B genau gleich ist und innerhalb der Einzelebene ebensoviele Cl- wie Na-Bausteine liegen.

Zur Ermittlung der Kohäsion zwischen den beiden Ebenen A und B wäre die algebraische Summe für die Anziehungskräfte aller Paare verschiedenartiger Ionen und die Abstoßungskräfte aller Paare der gleichartigen Ionen zu bilden, also $+$ (●—○) und $-$ (○—○)¹⁾. Dabei ist zu beachten, daß als »Kohäsion« zweier Parallelebenen nur jener Teil der wirkenden Kräfte bezeichnet werden kann, der normal auf die Gitterebene steht. Diese Richtung der »wirksamen Kraftkomponente« fällt durchaus nicht immer mit der Verbindungslinie zwischen zwei Nachbar-

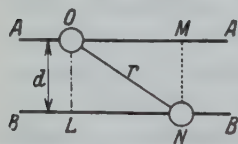


Fig. 2. Ionenbeziehungen in benachbarten Gitterebenen.

ionen zusammen. So wirkt z. B. in der Richtung der Würfelnormalen zwar die volle Anziehungskraft der ungleichen Ionen, die Abstoßungswirkung der gleichen Ionen bildet dagegen mit der (100)-Normalen einen Winkel von 45° . Im allgemeinen wirkt also zwischen zwei parallelen Gitterebenen A und B (Fig. 2) und den beiden Ionen O und N (im Abstand $= r$)

nur die Komponente $OL (= MN)$. Wird OL gleich ON , dann ist die volle Kraft wirksam, die Bausteine liegen einander genau gegenüber. Wird $OL = OM$, dann wirkt nach außen, normal zu A, überhaupt keine Kraft. Es kommt also die Kosinusbeziehung $\frac{OL}{ON} = \frac{d}{r}$ als »wirksame Kraftkomponente« in Frage (d = Gitterabstand). Zwischen zwei gleich stark geladenen Ionen ist dann die Kraftwirkung: $P = k \left(\frac{1}{r^2} \right)$,

1) In erster Annäherung werden dabei ausschließlich die beiden unmittelbar benachbarten Parallelebenen behandelt und die weiter abstehenden parallelen Gitterebenen vernachlässigt.

wobei k einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. In bezug auf die Gitterebene (hkl) gilt dann für die Kraftwirkung eines Ions: $P_{hki} = k \left(\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{r} \right) = k \cdot \frac{d}{r^3}$. Natürlich wäre zur Ermittlung der Kraftwirkung zweier voller Parallelebenen die Summierung aller dieser einzelnen Ionenwirkungen vorzunehmen.

Im ungestörten Gitter gilt demnach für die Würfelebene:

$$(\bullet - \circ) = \text{Anziehungskraft, } + P_{100} = k \left[\frac{1}{2} : \left(\frac{1}{2} \right)^3 \right] = + 4 k$$

$$(\bullet - \circ) = \text{Abstoßungskraft, } - P_{100} = k \left[\frac{1}{2} : \left(\frac{1}{2} \sqrt{2} \right)^3 \right] = - \sqrt{2} k.$$

Die tatsächliche Kohäsion für jedes einzelne Ion der Gitterebene (100), bezogen auf die Nachbarebene, beträgt daher: $K_{100} = 4 k - \sqrt{2} k$, d. i. $+ 2,586 \dots k$.

Analog ergibt sich für jedes Ion in der Gitterebene des Rhombendodekaeders:

$$(\bullet - \circ) = \text{Anziehungskraft, } + P_{100} = k \left[\frac{1}{4} \sqrt{2} : \left(\frac{1}{2} \right)^3 \right] = + 2 \sqrt{2} k$$

$$(\bullet - \circ) = \text{Abstoßungskraft, } - P_{110} = k \left[\frac{1}{4} \sqrt{2} : \left(\frac{1}{2} \sqrt{2} \right)^3 \right] = - 1 k,$$

somit die tatsächliche Ionenkohäsion gegen die nächste Parallelebene: $K_{110} = 2 \sqrt{2} k - 1 k$, d. i. $= + 1,828 \dots k$.

Der Vorgang der Schlagspaltung. Aus dieser Betrachtung folgt, daß die (100)-Gitterebenen mit $(4 - \sqrt{2}) k$ stärker zusammenhalten als die (110)-Ebenen mit $(2 \sqrt{2} - 1) k$. Wenn es also gelingt, die Bindungen zweier Parallelebenen einfach durchzureißen, dann müßte dies für (110) leichter möglich sein als für (100). Diese merkwürdige Schlußfolgerung findet sich aber bei dem Verhalten des Steinsalzes gegenüber Schlagspaltung verwirklicht. Daraus müßte der Schluß gezogen werden, daß die Schlagspaltung durch einfache Teilung, nicht durch Sprengung erfolgt. Die angewendete Schneide hätte nur den Zweck, entlang einer kristallographisch bestimmt gerichteten Linie eine, durch eine kurzdauernde Kraftwirkung (Schlag) veranlaßte Verschiebung (Gleitung) zweier benachbarter Parallelebenen oder eines schmalen Paketes von Gitterebenen und damit eine Zerreißung¹⁾ der Kraftwirkungen des un-

1) Diese Art der »Zerreißung« muß aber wesentlich anders erfolgen als jene, welche bei Prüfung der Zerreißungsfestigkeit beobachtet wird. Bei dieser geht bestimmt erst eine Dehnung voraus und damit (infolge elastischer Deformation) eine starke Änderung in den Lagebeziehungen der gleichen und der ungleichen Ionen. Während man nach dem Bau des ungestörten Gitters erwarten sollte, die Zerreißung nach (110) werde leichter erfolgen als nach (100), ist nach den Untersuchungen

gestörten Gitters zu bewirken. Ein rohes Bild dieses Vorganges läge in dem Herausschieben eines oder mehrerer Kartenblätter aus einem Paket durch einen kurzen Schlag parallel den Rändern der Blätter. Die Wirkung mehrerer Schläge würde dadurch verständlich, daß mangels eines einzigen Schlages mit jener Energie, die zur Zerreißung des ganzen Stückes hinreicht, jeder einzelne, schwächere Schlag Teile des Gitters in der gleichen Ebene zerreißt und wahrscheinlich infolge der nie fehlenden Unregelmäßigkeiten des Baues (Lockerstellen) die zerteilten Parallelebenen gleichzeitig auch so weit verschiebt, daß sie nicht mehr die frühere Bausteinlagerung gegeneinander einnehmen, also sich nicht mehr sozusagen wieder zum ungestörten Gitter zusammenschließen können. Mit jedem Schlag wird das Gebiet des Risses vergrößert, bis endlich das ganze Gitter durchgerissen ist. Dabei dringt die Schneide langsam in das Gitter ein.

Es ist in diesem Sinne bezeichnend, daß das sonst immer beobachtete heftige Abspringen des abgespaltenen Teiles bei der Schlagspaltung nie erfolgte, ja manchmal die beiden Spaltteile erst förmlich voneinander abgezogen werden mußten, obwohl der Spalt vollständig durch ging.

von Sohncke, Sella und Voigt (s. Voigt, Lehrbuch der Krystallophysik, Teubner 1910, S. 949ff.) die Zerreißungsfestigkeit nach den Würfelflächen des Steinsalzes am kleinsten. Daß hier die Folgen der Dehnungsverlagerung der Ionen wirksam sind, ergibt eine kleine Überschlagsrechnung. Nehmen wir an, daß zwei benachbarte (100)-Gitterebenen auf den doppelten Gitterabstand (also auf $d = 1$, d. i. auf die Kantenlänge des Elementarwürfels) auseinandergezogen werden, dann werden die

Anziehungskräfte, $+$ (●—○), zu $+1$, die Abstoßungskräfte, $-$ (●—○), zu $-\frac{8}{5\sqrt{5}}$,

statt $+4$ und $-\sqrt{2}$ im ungestörten Gitter. Daraus erfolgt eine Gesamtwirkung des Einzelions von rund $+\frac{1}{4}$ statt $+2,586$, im Idealgitter. Dehnt man zwei parallele (110)-Ebenen auf ihren doppelten Abstand (also $d' = \frac{1}{2}\sqrt{2}$), so ist die Anziehung

für jedes Ion, $+$ (●—○), gleich $+\frac{16}{5\sqrt{5}}$, die Abstoßung, $-$ (●—○), gleich $-\frac{16}{7\sqrt{7}}$,

gegenüber den Werten $+2\sqrt{2}$ und -1 im ungestörten Gitter. Die Gesamtwirkung von Ion zu Ion wird in dem gezerzten Gitter dann zu mehr als $+\frac{1}{2}$ gegenüber $+4,828 \dots$ im Idealgitter. Die Kohäsionskräfte werden also nicht nur allgemein bei der Zerrung sehr gemindert, sondern die Würfelfläche erfährt vergleichsweise eine vielmal stärkere Herabsetzung der Kohäsionskräfte als die Fläche des Rhombendodekaeders. Diese Dehnungsdeformation muß also zur Folge haben, daß die Zerreißungsfestigkeit nach der (100) geringer ist als nach der (110) [Gesamtwirkung (400) = $+\frac{1}{4}$ ist kleiner als für (110) = $+\frac{1}{2}$].

Die oben beschriebene »Zerreißung« kann also nicht in einer Änderung der Gitter- und Ionendistanzen, sondern höchstens in einer Parallelverschiebung bestehen.

Auch die überaus große Empfindlichkeit des Schlagspaltergebnisses gegenüber der mehr oder minder genauen kristallographischen Einstellung der Spaltspur führt mit Notwendigkeit zu der gleichen Auffassung des Schlagspaltungsvorganges. Es wird von besonderem Interesse sein, durch umfangreiche weitere Versuche festzustellen, ob auch andere Minerale mit Gleitflächen zu ähnlichen Ergebnissen wie beim Steinsalz führen.

In diesem Zusammenhange sei auch noch an die Schlagfiguren bei Steinsalz erinnert. Hier wird durch Eintreiben einer Spitze (Einzwängen eines Fremdkörpers zwischen die Bausteine) in das Spaltstück eine Rißbildung erzielt, die in erster Linie von (110)-Rissen beherrscht wird, demnach auch bei dieser Art der Beanspruchung eine leichtere Teilung (Zerreißung) nach der (110)- als nach der (100)-Fläche verrät.

Das gestörte Gitter und der Vorgang der Druckspaltung. Durch Druck erfolgt eine Deformation des Gitters, die besonders bei plastischen Mineralen wie Steinsalz unvermeidlich und ziemlich ausgiebig erfolgen kann und muß. Aber selbst spröde Minerale können davon nicht frei sein, handelt es sich doch um das elastische Verhalten des betreffenden Mineralen.

Drückt man eine Schneide, gleichgültig welcher Form, längs einer Linie (eines schmalen Flächenbereiches) auf das Spaltstück, dann wird das Gitter die bekannten Deformationen ungleichartig gedrückter Körper zeigen. In der Druckrichtung werden die Gitterabstände und damit die Ionenentfernungen verkleinert (gepreßt), seitlich dagegen (innerhalb der gestörten Netzebenen) vergrößert (gedehnt) (Fig. 3). Ein Blick auf die vorliegende Skizze läßt erkennen, daß bei geeignetem Druck der Fall eintreten kann und muß, daß die Ionen ihre geometrischen Lagenbeziehungen sozusagen vertauschen. Die Ebenen C und D des (100)-Gitters sind bei der plastischen Beeinflussung durch den Druck schon so verformt, daß die ungleichen, also einander anziehenden Ionen nunmehr etwa

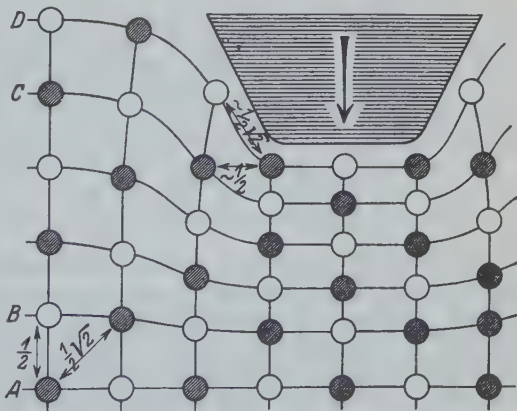


Fig. 3. Ionenbeziehungen in einem gepreßten Steinsalzgitter nach 100.

$\frac{1}{2}\sqrt{2}$ voneinander entfernt sind, die gleichen, also abstoßenden Ionen den Abstand von etwa $\frac{1}{2}$ erlangen. Daraus folgt:

$$\begin{aligned} (\bullet-\circ)_{100} &= \text{Anziehungskraft, } +P_{100} = +k[\tfrac{1}{2} : (\tfrac{1}{2}\sqrt{2})^3] = +\sqrt{2}k \\ (\bullet-\circ)_{100} &= \text{Abstoßungskraft, } -P_{100} = -k[\tfrac{1}{2} : (\tfrac{1}{2})^3] = -4k. \end{aligned}$$

Das heißt aber, daß hier die Abstoßung mit $(+\sqrt{2}-4)k = -2,586 \dots$ elektrischen Maßeinheiten überwiegt und demnach den Kristall tatsächlich von innen heraus wie eine Sprengladung auseinander treibt. Das stimmt sehr gut mit dem beobachteten gegenseitigen Abschleudern der Spalteile überein¹⁾.

Der Spaltungsvorgang unter Druck dürfte sich demnach so abspielen, daß durch den steigenden Druck eine zunehmende, entlang einer Linie (schmalen Fläche) verlaufende, elastische Verformung des Gitters hervorgerufen wird. Zunächst werden die Ionenabstände und Gitterverbände so verändert, daß die Anziehungskräfte durch Vergrößerung der Abstände abnehmen, die Abstoßungskräfte dagegen durch Annäherung gleicher Ionen steigen. Das führt weiter dazu, daß sich die Vorzeichen der Kraftwirkungen vertauschen und allmählich die Abstoßung in der Gesamtwirkung überwiegt. Sind nun genug Gitterteile in dieser Lage, dann muß die Zersprengung des Gitters quer zur Druckrichtung erfolgen. Je dicker die Platte ist, desto mehr Gitterteile müssen in diesen verformten Zustand gebracht werden, ehe die Abstoßungskräfte groß genug werden, um die positive Wirkung der anderen Gitterteile zu überwinden. Für die Spaltung durch Druck (wie auch bei der Zugspaltung) kommt daher ein Eindringen der Schneide durchaus nicht in Betracht.

Gleichartig, wie dies hier für die (100)-Fläche dargetan wurde, muß sich natürlich die Druckspaltung bei jeder anderen Netzebene verhalten. Auch die (110)-Gitterebenen erfahren bei der Deformation durch Druck eine Lagenänderung der Bausteine, die gleichfalls bei bestimmten Deformationsgrößen zu einem Austausch der Lagebeziehungen gleicher und ungleicher Ionen führen. Es gilt dann für (110):

$$\begin{aligned} (\bullet-\circ)_{110} &= \text{Anziehungskraft, } +P_{110} = +k[\tfrac{1}{2}\sqrt{2} : (\tfrac{1}{2}\sqrt{2})^3] = +k \\ (\circ-\circ)_{110} &= \text{Abstoßungskraft, } -P_{110} = -k[\tfrac{1}{2}\sqrt{2} : (\tfrac{1}{2})^3] = -2\sqrt{2}k. \end{aligned}$$

1) Schon bei dem ersten Versuche, die elektrostatischen Verhältnisse zur Deutung der Spaltung zu verwenden, wurde dem Verf. der Einwurf entgegengehalten, daß eine negative Summenwirkung der Kohäsionskräfte den Kristall eigentlich selbsttätig auseinandersprengen müßte. Damals konnte darauf verwiesen werden, daß die Sprengwirkung in einer Richtung durch die überwiegende Anziehung in sehr naheliegenden Richtungen aufgehoben wird. Hier aber, wo jedes Ion einer Gitterebene eine solche veränderte Kraftwirkung aufweist, muß die Sprengwirkung tatsächlich in Erscheinung treten.

Auch hier überwiegt bei entsprechender Deformation die Abstoßung und führt zur Sprengung normal zur Druckrichtung.

Vergleicht man endlich die Gesamtwirkungen je eines Bausteines in der Richtung der (100)- und (110)-Normalen, so ergibt sich:

$$K_{100} = (+\sqrt{2} - 4)k = -2,586 \dots k \text{ und } K_{110} = (+1 - 2\sqrt{2})k = -1,82.$$

Daraus ersieht man, daß die Sprengwirkung (negative Kraftwirkung) für die Würfelfläche zahlenmäßig größer ist als für das Rhombendodekaeder, d. h. daß die Sprengung nach der (100) Gitterebene leichter erfolgen muß als nach (110), genau entsprechend dem tatsächlichen Verhalten. Die zahlenmäßige Beziehung [die (110)-Spaltung erfolgt unter fünfmal größerem Druck als die (100)-Spaltung], prägt sich allerdings in diesem errechneten Verhältnis nicht aus, wohl aber der Sinn und die Größenordnung. Es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert, daß die (100)-Flächen hervorragende Orte für »Lockerstellen« sind, wodurch der Unterschied zwischen der (100)- und der (110)-Kohäsion beträchtlich erhöht werden muß.

Vielleicht darf hier an den bekannten Versuch der Pressung eines Steinsalzwürfels von zwei gegenüberliegenden Kanten erinnert werden. Dabei tritt Zerspaltung nach der zur Druckrichtung parallelen (110)-Fläche ein, ohne daß irgendwie eine Schneide in den Kristall eindringen könnte. Die gepreßten Kanten wirken selbst als lineare Drucküberträger und an ihnen muß eine Deformation ähnlich der oben beschriebenen eintreten (Verkürzung der Abstände in der Druckrichtung und Dehnung schräg oder senkrecht dazu).

Es dürfte wenig bekannt sein, daß man auch die Würfelspaltung auf ähnliche Weise erzielen kann. Die Preßbacken des Schraubendruckapparates müssen dazu nur eine ganz stumpfe Druckkante haben, damit eben an zwei gegenüberliegenden Stellen der begrenzenden Würfelflächen der »lineare« Druck einsetzen kann. (Der zur Erzeugung von Druckdoppelbrechung in Gläsern verwendete kleine Schraubstock ist hier gut benützbar.) Auch in diesem Falle spaltet das Stück in der die beiden Druckbacken verbindenden (Würfel-)Ebene durch und wird gleichzeitig senkrecht zu ihr auseinander getrieben (gesprengt).

Der Zugspaltungsvorgang. In diesem Falle scheinen sich mehrere Vorgänge zu überdecken. Der allmählich steigende Druck muß genau wie bei der Druckspaltung eine Gitterverformung zur Folge haben, es ist also ein Spaltvorgang ähnlich dem vorhin geschilderten zu erwarten, d. h. eine Sprengung von innen heraus infolge zunehmender Wirkung der Abstoßungskräfte. Gleichzeitig ist aber auch ein von außen wirken-

der Zerrungsvorgang durch Dehnung auf der Unterseite der hohl gelegten, von oben belasteten Spaltplatte gegeben. Vielleicht erklärt sich damit, daß die Streufelder der Zugspaltung bei der (100) und bei der (110) nicht den gleichen Kurvensystemen gehorchen. Allem Anschein nach ist gerade wegen ihrer starken elastischen Beanspruchung die Zugspaltung noch wesentlich verwickelter als die anderen Spaltarten.

Bei Steinsalz ergaben sich bezüglich der aufzuwendenden Energiemengen (E) folgende Zahlenverhältnisse:

Schlagspaltung	$E_{100} > E_{110}$ (Verhältnis 3 : 1), $E_{110} = \frac{1}{3} E_{100}$
Druckspaltung	$E_{100} < E_{110}$ (» 1 : 5), $E_{110} = 5 E_{100}$
Zugspaltung	$E_{100} < E_{110}$ (» 1 : 2), $E_{110} = 2 E_{100}$.

Die Zugspaltung nimmt also zahlenmäßig eine eigentümliche Mittelstellung zwischen den beiden anderen Spaltarten ein ($\frac{1}{3} \cdot 5$ ist angenähert gleich 2!). Man könnte daraus mit aller Vorsicht den Schluß ziehen, daß sich in der Zugspaltung beide anderen Spaltarten vereinigen und durchdringen. Es sei aber ausdrücklich betont, daß die bisherigen Versuche nur die merkwürdige Kompliziertheit der Zugspaltung deutlich machten, m. E. aber noch lange nicht hinreichen, um daraus eindeutige Schlußfolgerungen über den wirklichen Zugspaltungsvorgang zu ziehen.

Schließlich sei nochmals betont, daß die dargelegten Überlegungen natürlich nicht als eine vollgültige Erklärung anzusehen sind, sondern bloß den ersten Versuch darstellen, die sehr verschiedenartigen Spaltergebnisse am Steinsalz aus einem einheitlichen Gesichtspunkt zu erfassen.

Zusammenfassung.

Die Spaltung kann durch Teilung (Zerreißung, Spaltwirkung von außen) oder durch Sprengung (Spaltwirkung von innen) erfolgen.

Zur Erklärung der dabei zu überwindenden Kohäsionskräfte werden die Bindungen zwischen den Ionen in den einzelnen Ebenen herangezogen.

Bei der Zerreißung wirken die Verhältnisse des ungestörten Gitters (Schlagspaltung), bei der Sprengung jene des plastisch deformierten Gitters (Druckspaltung).

Bei der Zugspaltung scheinen beide Formen des Spaltvorganges ineinander zu greifen, wobei die Deformation durch Druck das Hauptpräge liefert.

Eingegangen den 10. November 1931.

Mathematische Theorie der Regelung nach der Korngestalt bei affiner Deformation.

Von

Artur March in Innsbruck.

(Mit 4 Textfiguren.)

Es ist ein Vorzug des Sanderschen Buches über die Gefügeregelung der Gesteine, daß aus seinem Studium auch der theoretische Physiker Anregungen gewinnt, wensschon es vielleicht fraglich ist, ob alle Petrographen diese Auswirkung von vornherein als wertvoll empfinden werden. Es ist aber zu bedenken, daß die mathematische Präzisierung gewisser Begriffe das sicherste Mittel ist, sich nicht in ein unbestimmtes Gerede zu verlieren und es mag daher einem Theoretiker erlaubt sein, daß er hier zu einem der fundamentalsten Begriffe der Gefügekunde, dem der Regelung, das Wort nimmt. Die nachfolgende Untersuchung betrachtet den besonderen Fall, daß stäbchen- oder blättchenförmige Teilchen durch eine affine Deformation des Mediums, in das sie eingebettet sind, geregelt werden und will zeigen, daß es in einem solchen Fall immer möglich ist, die eintretende »affine Regelung« durch ein exaktes Gesetz darzustellen. Nach diesem Gesetz ist in der Literatur bereits öfter gesucht worden, ohne daß aber die mit zu primitiven Mitteln unternommenen Versuche ans Ziel gelangt wären.

Eine affine oder lineare Deformation liegt bekanntlich dann vor, wenn für jeden materiellen Punkt des Mediums zwischen den Koordinaten $x y z$, die dem Punkt vor der Deformation in bezug auf ein bestimmtes im Raume festes Koordinatensystem zukamen, und den Koordinaten $x' y' z'$, die seinen Ort nach der Deformation festlegen, Beziehungen von der Form

$$\begin{aligned} x &= a_{11}x' + a_{12}y' + a_{13}z' \\ y &= a_{21}x' + a_{22}y' + a_{23}z' \\ z &= a_{31}x' + a_{32}y' + a_{33}z' \end{aligned} \tag{1}$$

gelten. Die in diesen Gleichungen auftretenden Koeffizienten a_{11} , a_{12} , \dots a_{33} sind Zahlen, für die man sich, solange man von der Deformation

nichts weiter weiß als daß sie linear ist, beliebige Werte eingesetzt denken darf. Die wichtigste Eigenschaft einer linearen Deformation ist die, daß solche Punkte des Mediums, die vor der Deformation auf einer Geraden oder Ebene lagen, auch nachher in ihrer Gesamtheit wieder eine Gerade oder Ebene bilden. Die Richtung der Geraden oder Flächennormale kann sich dabei beliebig ändern, mit der wesentlichen Einschränkung aber, daß aus zwei Geraden oder Ebenen, die vor der Deformation einander parallel lagen, wieder parallele Gebilde hervorgehen. Die Parallelität von Geraden und Ebenen wird also durch die Deformation nicht zerstört, so daß also beispielsweise ein Zylinder, den man sich in das Medium eingezeichnet denkt, wieder in einen Zylinder übergeht.

Wir nehmen nun an, es seien im Medium eine große Zahl von kleinen stäbchen- oder blättchenförmigen Körnern verteilt, deren Achsen (unter der Achse verstehen wir für ein Stäbchen die Längsachse, für ein Blättchen die Normale zur Blättchenebene) im Raum alle möglichen Richtungen haben sollen. Und zwar soll die räumliche Verteilung der Achsenrichtungen vor der Deformation eine gleichförmige sein, d. h. es sollen die Richtungen, wenn man sie von einem gemeinsamen Punkt aus aufträgt, auf einer um diesen Punkt als Mittelpunkt konstruierten Kugelfläche Durchstoßpunkte erzeugen, die überall auf der Kugel durchschnittlich gleich dicht liegen. Die Frage ist, was mit diesen Teilchen geschieht, wenn das Medium durch irgendwelche einwirkende Kräfte linear deformiert wird. Um diese Frage zu beantworten, denken wir uns zunächst den einfachen Fall, daß die Teilchen aus demselben Stoff wie das umgebende Medium bestünden. Die den Raum eines Teilchens begrenzenden Flächen wären dann im einheitlichen Medium nichts als mechanisch wirkungslose Vorzeichnungen — um einen von Sander geprägten Ausdruck zu gebrauchen — und es würden daher durch die Deformation die zylindrischen Räume Z , die von den Stäbchen und Scheibchen eingenommen werden, wieder in Zylinderräume Z' (von anderer Größe und Form) übergehen. Nun muß freilich die Verlagerung der wirklichen Teilchen eine andere sein; denn diese deformieren sich ja nicht wie das umgebende Medium und sie würden daher nach der Deformation in die Räume Z' gar nicht hineinpassen. Das verschiedene Verhalten von Medium und Teilchen bringt es offenbar mit sich, daß sich um jedes Teilchen eine gewisse Umgebung abgrenzen läßt, in der die Deformation nicht mehr linear ist, sondern irgendeinen verwickelten und formelmäßig wohl kaum darstellbaren Charakter hat. Wir werden aber annehmen dürfen, daß für kleine Teilchen die Zylinder Z' sich doch immerhin sehr nahe mit den Räumen decken, die von den Teilchen nach der

Deformation eingenommen werden. Man kann diese Annahme bedenklich finden und versucht sein, sie für gewisse Differenzen verantwortlich zu machen, auf die wir weiter unten beim Vergleich der Theorie mit den Befunden stoßen werden. Aber ohne sie ist eine Theorie der Regelung schlechterdings nicht durchführbar, weil die wirkliche, mit nicht affinen Deformationen verbundene Verlagerung der Teilchen sich rechnerisch nicht behandeln läßt. Wir wollen daher unsere weiteren Betrachtungen auf den Satz gründen, daß bei einer affinen Deformation des Mediums die Achsenrichtungen der eingebetteten Teilchen dieselbe Verlagerung erfahren, als ob diese Richtungen im homogenen Medium als mechanisch wirkungslose Gerade vorgezeichnet wären. Es werden daher alle Stäbchen, die vor der Deformation in derselben Richtung R lagen, auch nachher einander parallel liegen, aber eine andere Richtung R' einnehmen, so daß wir die Wirkung der Deformation so beschreiben können: es wird durch sie jede Richtung R in eine andere R' abgeändert. Eine solche Änderung kommt auch für die Normalenrichtungen von blättchenförmigen Teilchen zustande, wobei sich aber herausstellen wird, daß das Änderungsgesetz nicht in beiden Fällen dasselbe ist. Die geänderten Achsenrichtungen R' werden nun im allgemeinen nicht mehr gleichförmig über den Raum verteilt sein, sondern sich um bestimmte Vorzugsrichtungen drängen, also eine gewisse Regelung aufweisen und die Aufgabe ist daher die, das Gesetz der abgeänderten Verteilung ausfindig zu machen.

Wir lösen diese Aufgabe zunächst für stäbchenförmige Körner. Zur Definition einer Achsenrichtung R zeichnen wir uns vom Koordinatenursprung O aus eine Gerade von der Richtung R und bestimmen den Winkel ϑ , den diese Gerade mit der z -Achse einschließt, sowie den Winkel φ , den die Projektion der Geraden auf die xy -Ebene mit der x -Achse bildet. Durch die beiden Winkel ϑ und φ ist die Richtung eindeutig festgelegt, so daß wir eine bestimmte Richtung kurz charakterisieren können durch das Symbol $R(\vartheta, \varphi)$. Die Deformation ändert nun irgendeine Richtung $R(\vartheta, \varphi)$ ab in eine andere $R'(\vartheta', \varphi')$. Um den Zusammenhang zwischen ϑ', φ' und ϑ, φ zu finden, betrachten wir auf der von O ausgehenden Geraden R einen beliebigen Punkt P mit den Koordinaten xyz ; das Materieteilchen, das sich vor der Deformation an dieser Stelle befindet, rückt durch die Deformation an eine andere Raumstelle $P'(x' y' z')$, die auf der Geraden R' liegt und es gelten zwischen den alten und den neuen Koordinaten die Beziehungen (1). Ist r der Fahrstrahl OP und $r' = OP'$, so ist

$$\begin{aligned} x &= r \sin \vartheta \cos \varphi & , & \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi & \quad z = r \cos \vartheta \\ x' &= r' \sin \vartheta' \cos \varphi' & \quad y' = r' \sin \vartheta' \sin \varphi' & \quad z' = r' \cos \vartheta' , \end{aligned}$$

so daß die Gleichungen (1) auch so geschrieben werden können:

$$\begin{aligned} r \sin \vartheta \cos \varphi &= r' (\sin \vartheta' (a_{11} \cos \varphi' + a_{12} \sin \varphi') + a_{13} \cos \vartheta') \\ r \sin \vartheta \sin \varphi &= r' (\sin \vartheta' (a_{21} \cos \varphi' + a_{22} \sin \varphi') + a_{23} \cos \vartheta') \\ r \cos \vartheta &= r' (\sin \vartheta' (a_{31} \cos \varphi' + a_{32} \sin \varphi') + a_{33} \cos \vartheta'). \end{aligned} \quad (2)$$

Diese Gleichungen durch einander dividiert würden zwei Beziehungen ergeben, mittels deren sich die Winkel ϑ' , φ' einer materiellen Faser OP' aus der Richtung ϑ , φ , die derselben Faser vor der Deformation zukam, berechnen lassen. Wir brauchen indessen diese Beziehungen zur Lösung unserer Aufgabe nicht, sondern denken uns jetzt die Achsenrichtungen R

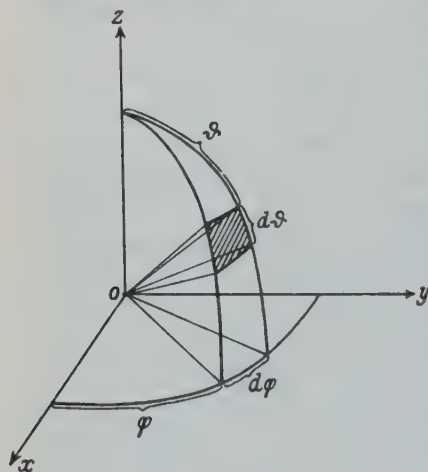


Fig. 1.

aller vorhandenen n Teilchen vom Koordinatensprung aus aufgetragen und betrachten jene Teilchen, deren Richtung ϑ , φ vor der Deformation innerhalb der Grenzen ϑ , $\vartheta + d\vartheta$ und φ , $\varphi + d\varphi$ liegt. Wird um den Ursprung O als Mittelpunkt eine Kugelfläche vom Radius 1 konstruiert, so verlaufen die zu den betrachteten Teilchen gehörigen Richtungen innerhalb einer dünnen Pyramide, die in O ihre Spitze hat und deren auf der Kugel liegende Grundfläche do begrenzt wird von den Parallelkreisen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$, sowie den Meridiankreisen φ und $\varphi + d\varphi$, so daß also do die Größe

$\sin \vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi$ hat (Fig. 1). Auf der Kugel erzeugt jedes Teilchen einen Durchstoßpunkt; da sich über die ganze Kugel n solche Punkte gleichförmig verteilen, trifft es auf die Flächeneinheit deren $\frac{n}{4\pi}$ und daher auf do deren $\frac{n}{4\pi} \sin \vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi$ und dies ist also zugleich die Zahl der Teilchen, deren Achsenrichtung vor der Deformation einem bestimmten, durch das Flächenelement do dargestellten, räumlichen Winkel angehört.

Durch die Deformation entsteht nun aus jeder Richtung ϑ , φ eine andere Richtung ϑ' , φ' ; die Achsenrichtungen der betrachteten Teilchen werden daher nach der Deformation die Kugel nicht mehr im Flächenelement do , sondern in einem anderen Element do' treffen, das innerhalb zweier Breitenkreise ϑ' , $\vartheta' + d\vartheta'$ und zweier Längsenkreise φ' , $\varphi' + d\varphi'$ liegt; es sind das die vier Kreise, die aus den Kreisen ϑ , $\vartheta + d\vartheta$, φ ,

$\varphi + d\varphi$ durch die Deformation hervorgehen. Das Element do' hat die Größe $\sin \vartheta' \cdot d\vartheta' \cdot d\varphi'$ und enthält natürlich ebenso viele Durchstoßpunkte wie das Element do , aus dem es entstanden ist, also deren $\frac{n}{4\pi} \sin \vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi$. Dividieren wir diese Zahl durch do' (bilden wir also die Zahl der Punkte pro Flächeneinheit), so erhalten wir die Dichte ϱ der Verteilung (oder die spezifische Besetzung) für den Ort von do' :

$$\varrho = \frac{n \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi}{4\pi \sin \vartheta' \cdot d\vartheta' \cdot d\varphi'} \quad (3)$$

und dieser Quotient ist nun offenbar ein Maß für die Häufigkeit, mit der unter den Teilchen des deformierten Körpers die Richtung ϑ' , φ' vertreten ist. Die Dichte ϱ war ursprünglich eine Konstante (nämlich $= \frac{n}{4\pi}$); durch die Deformation aber wird sie eine bestimmte Funktion der Richtung ϑ' , φ' und eben diese Funktion, die ein exaktes Maß der hier betrachteten Regelung darstellt, gilt es zu ermitteln.

Das gelingt nun sehr einfach auf Grund der Bemerkung, daß eine lineare Deformation den betroffenen Körper in allen Volumteilen gleichmäßig vergrößert (oder verkleinert), und zwar in einem Verhältnis, das, wie sich beweisen läßt, durch die reziproke Determinante D der in den Gleichungen (1) auftretenden Koeffizienten a_{11} , a_{12} ... a_{33} gegeben ist:

$$D = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}.$$

Wir benützen dies für die folgende Überlegung: wir denken uns im Medium vor der Deformation eine dünne Pyramide abgegrenzt, die vom Ursprung O ausgeht und bis zur Kugelfläche mit dem beliebigen Radius r reicht, aus der sie ein Flächenelement $do = r^2 \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi$ ausschneidet. Durch die Deformation wird die Höhe r der Pyramide abgeändert in r' und aus dem Flächenelement do entsteht ein Flächenstück $do' = r'^2 \sin \vartheta' \cdot d\vartheta' \cdot d\varphi'$. Aus der ursprünglichen Pyramide vom Volumen $\frac{1}{3} r \cdot do$ geht also eine vom Volumen $\frac{1}{3} r' \cdot do'$ hervor und da der Übergang mit einer Vergrößerung im Verhältnis $\frac{1}{D}$ verbunden ist, gilt:

$$r' \cdot do' = \frac{1}{D} r \cdot do$$

oder:

$$D r'^3 \sin \vartheta' \cdot d\vartheta' \cdot d\varphi' = r^3 \sin \vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi.$$

Damit ergibt sich aber für ϱ jetzt einfach:

$$\varrho = \frac{n}{4\pi} D \left(\frac{r'}{r} \right)^3. \quad (4)$$

Zur Bestimmung des Verhältnisses $\frac{r'}{r}$ quadrieren und addieren wir die Gleichungen (2) und erhalten:

$$\begin{aligned} r^2 = r'^2 \{ & (\sin \vartheta' (a_{11} \cos \varphi' + a_{12} \sin \varphi') + a_{13} \cos \vartheta')^2 \\ & + (\sin \vartheta' (a_{21} \cos \varphi' + a_{22} \sin \varphi') + a_{23} \cos \vartheta')^2 \\ & + (\sin \vartheta' (a_{31} \cos \varphi' + a_{32} \sin \varphi') + a_{33} \cos \vartheta')^2 \} \end{aligned}$$

Damit ergibt sich für die Verteilungsdichte ϱ als Funktion $f(\vartheta, \varphi)$ (wir lassen jetzt die Striche an ϑ und φ fort):

$$\begin{aligned} \varrho &= f(\vartheta, \varphi) \\ &= \frac{n}{4\pi} D \frac{1}{\sqrt{\{(\sin \vartheta (a_{11} \cos \varphi + a_{12} \sin \varphi) + a_{13} \cos \vartheta)^2 + (\dots)^2 + (\dots)^2\}^3}}, \end{aligned} \quad (5)$$

womit die gestellte Aufgabe gelöst ist.

Der Übergang von (4) zu (5) liefert zwar die gesuchte Anweisung, nach der sich (bei gegebenen Koeffizienten $a_{11} \dots a_{33}$) für jede Richtung ϑ, φ die Verteilungsdichte ϱ berechnen läßt, bringt aber andererseits einen gewissen Verlust an Anschaulichkeit mit sich. In der Form (5) stellt das Verteilungsgesetz lediglich eine abstrakte Rechenvorschrift dar, von der man nicht sagen kann, was sie eigentlich »bedeutet«. Dagegen läßt der Ausdruck (4) für ϱ eine anschauliche Deutung zu, die vermittelt wird durch die Vorstellung des Deformationsellipsoides. Da in (4) der Wert von r willkürlich ist, können wir $r = 1$ wählen und haben dann unter r' den Fahrstrahl OP' zu verstehen, in den ein Fahrstrahl $OP = 1$ durch die Deformation übergeht. Nun liegt der Endpunkt eines jeden Vektors $OP = 1$ auf einer um den Ursprung O als Mittelpunkt geschlagenen Kugelfläche; aus dieser Kugel entsteht durch die Deformation ein Ellipsoid, eben das erwähnte Deformationsellipsoid, das also von den Endpunkten der Vektoren $r' = OP'$ gebildet wird. Demnach können wir den Sinn der Gleichung (4), die jetzt für $r = 1$:

$$\varrho = \frac{n}{4\pi} D r'^3 \quad (4')$$

lautet, nun so aussprechen: Um die Dichte ϱ für irgendeine vorgegebene Richtung R zu finden, zeichne man das zur vorliegenden Deformation gehörige Ellipsoid (das »1. Regelungsellipsoid«) und lege vom Mittelpunkt O desselben eine Ge-

rade von der Richtung R ; schneidet diese Gerade das Ellipsoid in P' , so ist ϱ proportional der dritten Potenz von $r' = OP'$.

Daraus ist zunächst zu folgern, daß die Verteilungsdichte ϱ in der Richtung der größten Ellipsoidachse ein Maximum und in der der kleinsten ein Minimum aufweisen muß. Eine Regelung, die durch eine affine Deformation zustandekommt, hat also immer die Eigenschaft, daß die Richtungen der größten und kleinsten Dichte ϱ_{\max} und ϱ_{\min} aufeinander senkrecht stehen und daß weiter das Verhältnis dieser beiden Extremwerte gegeben ist durch

$$\frac{\varrho_{\max}}{\varrho_{\min}} = \frac{a^3}{c^3}, \quad (6)$$

wenn a und c die größte und kleinste Halbachse des Deformationsellipsoids bedeuten. Nehmen wir noch die Dichte ϱ_m für diejenige Richtung hinzu, die auf den Richtungen von ϱ_{\max} und ϱ_{\min} senkrecht steht, so gehört ϱ_m zur mittleren Ellipsoidachse b und es gilt:

$$\varrho_{\max} : \varrho_m : \varrho_{\min} = a^3 : b^3 : c^3.$$

Diese Beziehung ist deswegen von Interesse, weil sie die Möglichkeit gibt, aus drei ausgezeichneten Werten einer ausgemessenen Regelung auf die Lage sowie das Achsenverhältnis (also auf die Form) des Deformationsellipsoids zu schließen. Es kann natürlich sein, daß ϱ_m mit ϱ_{\max} oder ϱ_{\min} übereinstimmt; dann sind zwei Achsen des Deformationsellipsoids einander gleich und die Regelung weist einen Gürtel auf, in welchem die Dichte überall denselben (größten oder kleinsten) Wert hat.

Wir benützen weiter das Deformationsellipsoid zur Bestimmung derjenigen von O ausgehenden Kegelflächen, deren erzeugende Gerade Richtungen gleicher Dichte anzeigen. Nach (4') muß allen Geraden eines solchen Kegels dasselbe r' entsprechen und daher können wir den Kegel in der Weise erzeugen, daß wir das Ellipsoid mit einer konzentrischen Kugel zum Schnitt bringen und nach den Punkten der Schnittlinie von O aus Gerade ziehen. Fig. 2 veranschaulicht das System der Schnittkurven, die auf dem Ellipsoid entstehen,

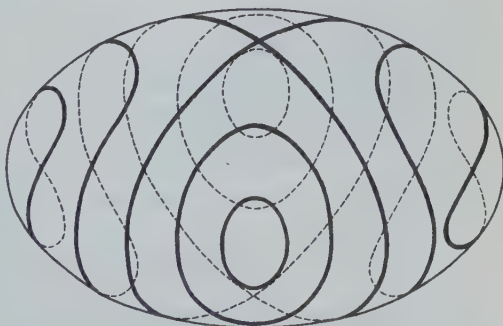


Fig. 2.

wenn wir den Radius der schneidenden Kugel zwischen den Werten a und c der größten und kleinsten Ellipsoidhalbachse variieren; dabei ist angenommen, daß die kleinste Halbachse nach vorne weist. Wie man sieht, sind die Kurven gleicher Dichte geschlossene Linien, die sich entweder um die Achse a oder die Achse c schlingen; nur die Kurve, die durch die Kugel $r = b$ hervorgerufen wird, nimmt eine Sonderstellung ein, indem sie aus zwei Kreisen besteht, die sich in den Endpunkten der mittleren Achse schneiden. Die gesamte Oberfläche des Ellipsoids wird dadurch in vier Gebiete geteilt, von denen jedes nur Kurven enthält, die sich um dieselbe Achse schließen.

Gewöhnlich werden die Kurven gleicher Dichte nicht auf dem Deformationsellipsoid, sondern auf der Lagenkugel gezeichnet. Man erhält diese Kurven, indem man die vorhin erwähnten Kegel mit der Einheitskugel zum Schnitt bringt, falls man nicht das analytische Verfahren vorzieht und die Kurven in der Weise darstellt, daß man in (5) $\varrho = \text{const.}$ setzt. Es ergibt sich dann als Gleichung der Kurven:

$$(\sin \vartheta (a_{11} \cos \varphi + a_{12} \sin \varphi) + a_{13} \cos \vartheta)^2 + (\dots)^2 + (\dots)^2 = \text{const.}$$

Zu jedem Wert der Konstanten gehört eine bestimmte Kurve, zu deren Ermittlung man für eine Reihe von ϑ -Werten die zugehörigen φ -Werte berechnet und die erhaltenen Punkte ϑ, φ in eine mit Gradnetz versehene Projektion der Kugeloberfläche einträgt.

Um die entwickelten Sätze an einem einfachen Beispiel zu erläutern, betrachten wir die affine Deformation

$$x = 2x', \quad y = \frac{1}{3}y', \quad z = \frac{3}{2}z',$$

für die also $a_{11} = 2$, $a_{22} = \frac{1}{3}$, $a_{33} = \frac{3}{2}$ ist, während alle übrigen $a = 0$ sind. Sie erzeugt aus der Kugel $x^2 + y^2 + z^2 = 1$ die Fläche $4x'^2 + \frac{y'^2}{9} + \frac{9}{4}z'^2 = 1$. Die Achsen des Deformationsellipsoids liegen also in den Koordinatenachsen und sind gegeben durch $a = \frac{1}{2}$, $b = 3$, $c = \frac{2}{3}$. Für die Verteilungsdichte folgt daraus, daß sie ein Maximum in der Richtung der y - und ein Minimum in der der x -Achse hat und daß zwischen ϱ_{\max} , ϱ_{\min} und ϱ_m die Beziehung gilt:

$$\varrho_{\max} : \varrho_m : \varrho_{\min} = 27 : \frac{8}{27} : \frac{1}{3} = 5832 : 64 : 27.$$

Der Ausdruck für die Verteilungsfunktion lautet wegen $D = 1$:

$$\varrho = f(\vartheta\varphi) = \frac{n}{4\pi} \frac{1}{\sqrt{\{\sin^2 \vartheta (4 \cos^2 \varphi + \frac{1}{9} \sin^2 \varphi) + \frac{9}{4} \cos^2 \vartheta\}^3}}$$

und die Kurven gleicher Dichte sind daher gegeben durch:

$$\sin^2 \vartheta (4 \cos^2 \varphi + \frac{1}{9} \sin^2 \varphi) + \frac{9}{4} \cos^2 \vartheta = \text{const.};$$

sie sind in Fig. 3 in eine flächentreue Projektion der zwischen den Meridiankreisen $\varphi = -45^\circ$ und $\varphi = 135^\circ$ liegenden Halbkugel eingetragen.

Nehmen wir als zweites Beispiel die Scherung

$$x = x' - \kappa z', \quad y = y', \quad z = z'. \quad (8)$$

Diese Deformation besteht darin, daß die unendlich dünnen Schichten, in die man sich das Medium senkrecht zur z -Richtung zerlegt denkt, in der Richtung der x -Achse gegeneinander verschoben werden, indem jede Schichte um eine Strecke bewegt wird, die proportional ist dem Schichtabstand z von der xy -Ebene; zur Veranschaulichung denken wir etwa an ein Paket Spielkarten, das man durch Schiefstellen einer Seitenfläche aus seiner rechtwinkligen Form bringt. Der Fall ist deswegen lehrreich, weil man durch ihn gewarnt wird, sich allzusehr auf die reine Anschauung zu verlassen. Es wäre nämlich von vornherein naheliegend zu erwarten, daß die Scherbewegung (8) die Teilchen in die x -Richtung einzuregeln sucht, also in dieser Richtung ein Maximum

der Dichte ρ erzeugt. In Wirklichkeit liegt aber das Deformationsellipsoid mit der großen Achse, die nach dem Früheren für die maximale Dichte maßgebend ist, nicht in der x -Richtung. Denn aus $x^2 + y^2 + z^2 = 1$ entsteht nach (8): $(x' - \kappa z')^2 + y'^2 + z'^2 = 1$ und dies ist die Gleichung eines Ellipsoids, dessen große Achse mit der x -Richtung einen Winkel $\alpha = \frac{1}{2} \arctg \frac{2}{\kappa}$

erschließt. ρ_{\max} kommt also bei der Deformation (8) in einer

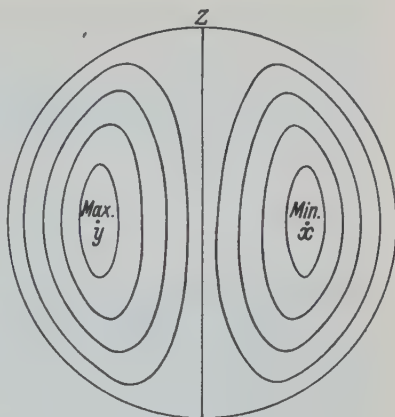


Fig. 3.1)

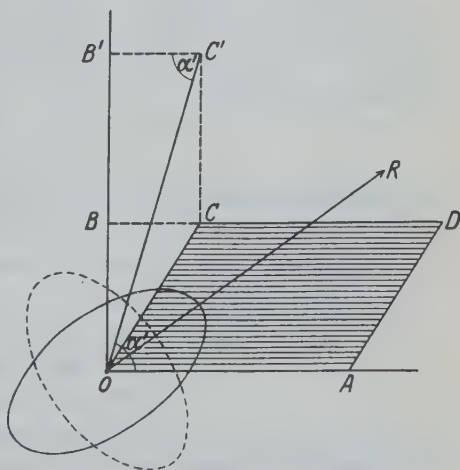


Fig. 4.

¹⁾ In Figur 3 sind die beiden Hälften nur durch zeichnerisches Versehen einander symmetrisch-gleich gezeichnet worden.

Richtung zustande, die von der x -Achse um so weiter abweicht, je kleiner der Wert von κ ist. Der Leser sehe sich die Fig. 4 an, in der die Scherung eines Kartenpakets dargestellt ist. Hat das Paket die Höhe 1, so ist κ gleich der Verschiebung CB der obersten Karte. Nehmen wir $B'O = 2$ und ist $C'B = CB$, so gilt für den mit α' bezeichneten Winkel bei C' : $\text{tg } \alpha' = \frac{2}{\kappa}$ oder $\alpha' = \text{arctg } \frac{2}{\kappa}$. Die Halbierung des Winkels α' , der auch noch bei O auftritt, liefert daher die Richtung R der großen Ellipsoidachse und damit die der größten Dichte.

Die ganzen bisherigen Betrachtungen beziehen sich auf den Fall von stäbchenförmigen Teilchen und es bleibt jetzt noch übrig, die Regelung kleiner Blättchen zu untersuchen. Die räumliche Orientierung eines Blättchens läßt sich charakterisieren durch die Richtung R der Normalen, die wir uns vom Koordinatenursprung aus aufgetragen denken. Sind $\xi\eta\zeta$ die Koordinaten eines beliebigen Punktes P , der auf dieser Geraden R liegt, also Größen, die den Richtungskosinussen von R proportional sind, so läßt sich die Gleichung der durch den Ursprung O gelegten Ebene, in der das Blättchen liegt oder zu der es parallel ist, anschreiben zu:

$$x\xi + y\eta + z\zeta = 0 \quad (9)$$

eine Gleichung, in der $\xi\eta\zeta$ als Konstante, xyz als Variable aufzufassen sind. Nehmen wir nun mit dem Körper die Deformation (1) vor, so geht die Ebene (9) in eine andere Ebene über, deren Gleichung man erhält, indem man in (9) für xyz die Ausdrücke (1) einsetzt. Es entsteht so:

$$\xi(a_{11}x' + a_{12}y' + a_{13}z') + \eta(a_{21}x' + a_{22}y' + a_{23}z') + \zeta(a_{31}x' + a_{32}y' + a_{33}z') = x'(a_{11}\xi + a_{21}\eta + a_{31}\zeta) + y'(a_{12}\xi + a_{22}\eta + a_{32}\zeta) + z'(a_{13}\xi + a_{23}\eta + a_{33}\zeta) = 0.$$

Schreibt man anderseits die Gleichung der neuen Ebene in der Form:

$$x'\xi' + y'\eta' + z'\zeta' = 0,$$

so erkennt man, daß für die »Ebenenkoordinaten« $\xi\eta\zeta$ die Transformationsformeln gelten:

$$\begin{aligned} \xi' &= a_{11}\xi + a_{21}\eta + a_{31}\zeta \\ \eta' &= a_{12}\xi + a_{22}\eta + a_{32}\zeta \\ \zeta' &= a_{13}\xi + a_{23}\eta + a_{33}\zeta, \end{aligned} \quad (10)$$

wofür wir auch, indem wir uns diese Gleichungen nach den Größen $\xi\eta\zeta$ aufgelöst denken, schreiben können:

$$\begin{aligned} \xi &= b_{11}\xi' + b_{12}\eta' + b_{13}\zeta' \\ \eta &= b_{21}\xi' + b_{22}\eta' + b_{23}\zeta' \\ \zeta &= b_{31}\xi' + b_{32}\eta' + b_{33}\zeta', \end{aligned} \quad (11)$$

unter den $b_{11} \dots b_{33}$ die Koeffizienten verstanden, die sich bei der Auflösung von (10) ergeben, die also in bestimmter Weise mit den $a_{11} \dots a_{33}$ zusammenhängen. Von den Gleichungen (11) aus läßt sich nun die Regelung von Blättchen offenbar in genau derselben Weise behandeln wie die von stäbchenförmigen Teilchen auf Grund der Transformationsgleichungen (1). Es gilt wiederum:

$$\varrho = \frac{n}{4\pi} D \left(\frac{r'}{r} \right)^3, \quad (12)$$

aber mit dem Unterschied gegen (4), daß D jetzt die aus den Koeffizienten b gebildete Determinante und r' den Fahrstrahl bedeutet, in den r durch die Deformation (11) übergeht. Um diesem Unterschied in der anschaulichen Auslegung von (12) gerecht zu werden, brauchen wir die Vorstellung eines neuen Ellipsoids, das wir das »2. Regelungsellipsoid« nennen wollen und das durch die Fläche definiert sein soll, die aus einer Kugel durch die Deformation (11) hervorgeht (d. h. die Gleichung des 2. Ellipsoids soll sein: $(b_{11}x' + b_{12}y' + b_{13}z')^2 + (b_{21}x' + b_{22}y' + b_{23}z')^2 + (b_{31}x' + b_{32}y' + b_{33}z')^2 = 1$, während in der Gleichung des 1. Ellipsoids an Stelle der b die Koeffizienten a treten). Dann läßt sich die Gleichung (12) durch den Satz formulieren: Für blättchenförmige Teilchen ist die Verteilungsdichte ϱ in jeder Richtung proportional der dritten Potenz des Radiusvektors, der dem 2. Regelungsellipsoid in derselben Richtung zukommt. Es geht daraus hervor, daß für die affine Regelung von Blättchen das 2. Ellipsoid genau dieselbe Bedeutung hat, wie das erste für die Regelung von Stäbchen. So sind es also z. B. jetzt die Achsenrichtungen dieser Fläche, in denen die größte und kleinste Dichte der Verteilung zustande kommen.

Nehmen wir als Beispiel wiederum die Deformation (8), für die $a_{11} = a_{22} = a_{33} = 1$, $a_{13} = -\kappa$, alle übrigen $a = 0$ sind. Die Gleichungen (10) lauten daher:

$$\xi' = \xi, \quad \eta' = \eta, \quad \zeta' = -\kappa\xi + \zeta$$

und werden aufgelöst durch:

$$\xi = \xi', \quad \eta = \eta', \quad \zeta = \kappa\xi' + \zeta'.$$

Der Vergleich dieser Beziehungen mit (11) ergibt, daß $b_{11} = b_{22} = b_{33} = 1$, $b_{31} = \kappa$, alle übrigen $b = 0$ sind. Daher ist das 2. Deformationsellipsoid durch die Gleichung gegeben:

$$x^2 + y^2 + (\kappa x + z)^2 = 1;$$

wie man nachrechnet, stimmt es in der Form mit dem ersten (dem die Gleichung $(x - \kappa z)^2 + y^2 + z^2 = 1$ entspricht) überein, ist aber in der xz -Ebene um 90° dagegen verdreht, so daß es die in Fig. 4 gestrichelt gezeichnete Lage hat. Mit seiner Festlegung ist nach dem oben aufgestellten Satz die eintretende Regelung in allen Einzelheiten beschrieben. —

Wir knüpfen an unsere Betrachtungen über die Regelung von Blättchen noch die folgende Bemerkung. Man könnte daran denken, diese Regelung in der Weise zu behandeln, daß man nicht auf die Normalenrichtungen achtet, sondern sich in der Ebene eines jeden Blättchens eine mechanisch wirkungslose Gerade vormerkt und danach fragt, wie diese Geraden, die ursprünglich über alle Raumrichtungen gleichmäßig verteilt sein sollen, durch die Deformation geregelt werden. Gegen einen derartigen Vorgang ließe sich im Prinzip nichts einwenden, er wäre aber deswegen unzweckmäßig, weil sich die Regelung von Geraden, die in den Ebenen der Blättchen liegen, in keine einfache Beziehung zur Deformation bringen läßt; wenigstens ist es dem Verfasser nicht gelungen, eine solche zu finden. Auf jeden Fall wäre die Beziehung nur auf dem Umweg über die Regelung der Normalenrichtungen zu gewinnen, so daß die letztere von vornherein als die eigentlich primäre erscheint, die nur unter Aufgabe der Einfachheit gegen eine andere vertauscht werden kann.

Es fragt sich jetzt nach alledem, in welchem Umfang die entwickelte Theorie durch die Erfahrungen, die über die Regelung von Teilchen nach der Korngestalt vorliegen, bestätigt werden. Da ist nun zunächst zu bemerken, daß eine Theorie ebensogut den Nutzen haben kann, zu erklären, wie vor falschen Erklärungen zu bewahren. Was wir behaupten, ist nur: wenn eine Grundmasse im ganzen und großen (d. h. bis auf die unmittelbare Umgebung der eingelagerten Teilchen) affin deformiert wird, so muß die eintretende Regelung die geschilderten Gesetzmäßigkeiten aufweisen, sich also in Beziehung zu einem Ellipsoid bringen lassen. Das ist eine Behauptung, die durch geeignete Versuche an Teigen mit eingestreuten Stäbchen oder Scheibchen jederzeit beweisbar ist. Aber es ist damit nicht gesagt, daß jede Deformation, die in ihren groben Zügen affin erscheint, deshalb auch schon die Voraussetzung einer affinen Regelung erfüllen muß. Es kann z. B. sein, daß bei der Deformation relativ ausgedehnte Gebiete, die viele Teilchen enthalten, sich gegeneinander wie starre Körper verschieben. Von der Regelung werden dann nur diejenigen Teilchen betroffen, die von einem Gebiet in ein benachbartes ragen und es kann eine Verteilung zustande kommen, die mit der von uns berechneten nicht die geringste Ähnlichkeit aufweist, trotzdem die Deformation für beträchtlich größere Bereiche als die Größe eines zu

regelnden Kornes eine affine ist. Nimmt man im letzten Fall die Dicke der Gleitschichten im Vergleich zur Größe der Teilchen genügend groß an, so gelangt man zu einer befriedigenden Theorie, mit deren trockenen Formeln indessen kaum etwas anzufangen ist. Das Thema in dieser Richtung zu verfolgen, dürfte sich also nicht lohnen. Aber soweit gingen ja auch nicht die Absichten unserer Untersuchung, die nur gewisse Begriffe bereitstellen wollte, von denen sich annehmen läßt, daß sie vielleicht dem Praktiker einmal von Nutzen sein könnten.

Innsbruck, Institut für theoretische Physik, Oktober 1934.

Eingegangen den 21. November 1934.

Zur Kinematik passiver Gefügeregelungen.

Von

Bruno Sander in Innsbruck
mit einem Beitrag von Heinrich Schatz.

(Mit 2 Textfiguren.)

Die gefügekundliche Bedeutung der Marchschen allgemeinen Ableitung affiner Regelung nach der Korngestalt (s. d. Zeitschr. S. 285) wird erörtert.

Mit Heranziehung einer geometrischen Betrachtung von H. Schatz wird versucht, auch für affine Regelung nach dem Kornbau einige rein kinematische Bedingungen in ihrer Auswirkung aufzuzeigen.

I.

Die allgemeine Ableitung der affinen Regelung nach der Korngestalt, welche Herr March an die »Gefügekunde der Gesteine« und einige Aussprachen hierüber anschloß, stellt einen für die Gefügekunde sehr wertvollen deduktiven Beitrag dar. Es wurden bisher rein beschreibend Regeln nach Kornbau und Regeln nach Korngestalt unterschieden und mit vielen Beispielen veranschaulicht. Als Vorgang wurde ferner eine Regelung nach Korngestalt und eine nach Kornbau, ebenfalls mit sicheren Beispielen, unterschieden. Das sind also Regelungen, für deren Zustandekommen Korngestalt bzw. Innenbau des Kornes entscheidend war. Es kann nun nicht von vornherein behauptet werden, daß alle geregelten Gefüge, deren derzeitige Körnerform keine Regelung nach der Korngestalt erschließen läßt, auch nicht nach der Korngestalt geregelt worden seien; denn man weiß, daß in vielen Fällen die Regelung von Keimen bzw. kleineren Körnern erfolgte und solche können ja nach ihrer Regelung die Korngestalt sehr wohl geändert haben. Mithin ist es möglich, daß, rein beschreibend gesprochen, eine nur aus dem Kornbau erschießbare Regel — also eine Regel nach Kornbau — vorliegt, welche aber als Regelung nach einer älteren Korngestalt erfolgt ist; eine Abbildungskristallisation, welche die Regel, nicht aber die älteren Korngestalten erkennen läßt. Ferner erscheint, von der Erfahrung an Mineralgefügen aus betrachtet, die wohl mehr vom Sonderfall der Metalle aus gemachte und bisweilen zu allgemein für kristalline Gefüge überhaupt ausgesagte Annahme, daß sich die Deformation kristalliner Gefüge unter

intragranularen Bewegungen vollziehe, einzuschränken. Andererseits ist erweiternd anzunehmen, daß die von March korrekterweise für starre Stäbe und Scheiben in einer bis in unendlich kleine Bereiche affindeformierten Grundmasse abgeleitete affine Regelung auch dann zum Ausdruck kommen kann, wenn es sich um starrere Stäbe und Scheiben in einer bis zum Größenbereich dieser Gefügeelemente herab affindeformierten Umgebung handelt.

Nach alle dem Gesagten ist es von Interesse, die Möglichkeit affiner Regelung nach der Korngestalt nicht nur für die ohne weiteres ihr unterstehenden Fälle zu prüfen, sondern auch für andere Fälle, in welchen angesichts der mit ihren Schwierigkeiten in der »Gefügekunde« dargestellten Entstehungshypothesen eine neue Erklärungsmöglichkeit willkommen sein muß. Ferner ist für die überaus schwierigen Fälle des Zugleichvorkommens von Regelung nach Gestalt und Feinbau, wie ich es im selben Gefüge für dieselbe Mineralart schon aufzuzeigen versuchte, durch die Marchsche Deduktion ein sehr wesentliches Hilfsmittel gegeben. Es ist also für die praktische Tragweite der Marchschen Deduktion wichtig zu beachten, daß sie zunächst für Fälle gilt, in welchen relativ starre Einschlüsse in relativ bildsamem Medium nicht nur eine Regel nach der Korngestalt zeigen, sondern auch der dazu führende Akt als Regelung nach der Korngestalt, also diktiert von den äußeren Umrissen des Kornes, erfolgt ist. Damit, daß die Marchsche Ableitung im Gefüge einen Ausdruck haben kann, muß also gerechnet werden in allen Fällen, in welchen eine starrere Kornart mit nichtrunden Körnern, die einander nicht berühren, eingebettet ist in eine Zwischenmasse, welche als Ganzes bildsamer ist, als die betrachtete Kornart, sei es, daß diese Zwischenmasse aus Schmelzfluß, kalkiger oder toniger usw. oder gröber kristalliner Substanz bestehe. Es ist also mit einer weiten Verbreitung derartiger Fälle unter natürlichen und künstlichen deformierten Massen zu rechnen.

Es ist bei affiner Deformation des ganzen Systems und Regelung nach der Korngestalt von starren Stäben und Scheiben in weniger starrer Grundmasse der Fall gegeben, daß die Ebene, in welcher nach der Deformation die meisten Stäbe und Scheiben liegen, eine Hauptebene des Deformationsellipsoids ist und nicht die Scherflächenschar derselben affinen Durchbewegung, falls diese letztere eben als Zerschierung erfolgt ist. Es ist also auch der Fall möglich, daß eine affine Zerschierung nicht nur zu Scherflächen und Einregelung in diese Scherflächen, sondern auch zu Parallelgefüge im Hauptschnitt (AB) des Strainellipsoids und geneigt zu den Scherflächen führt. Wenn nun der Geologe jenes Parallelgefüge als »Schieferung« anspricht, so liegt einer jener Fälle vor, welche

ich der Aufstellung »Schieferungsebene = Scherungsebene« seit jeher (vgl. auch Gefügekunde S. 98 u. a. den Fall: »die Flächen des Parallelgefüges sind *AB*-Flächen des Strainellipsoids«) ergänzend gegenüber gestellt habe. Man kann nicht darauf schließen, daß ein unter 45° zu einer derartigen Schieferung geneigter Druck sie erzeugt habe. Für das Verständnis solcher Fälle, in welchen die Schieferung nicht mit den Scherflächen zusammenfällt und nicht auf eine erzeugende Kraft unter 45° zur Schieferung schließen läßt, hat die Marchsche Deduktion einen sicheren Schritt weiter geführt.

Auch ergibt sich, daß sich aus einer ellipsoidsymmetrischen Besetzung der Lagenkugel nach Hauptschnitten (bei Regelung nach der Korngestalt) nicht etwa auf das Fehlen laminarer Durchbewegung schließen läßt. Mithin ist für Rückschlüsse auf die Lage des Strainellipsoids in nach der Korngestalt geregelten Systemen, denen vermutlich noch eine weitere Verbreitung zukommt, als ohne die Marchsche Betrachtung erweislich war, die Ableitung von March unentbehrlich.

Noch ein zweiter Gesichtspunkt ist für die Gefügekunde wichtig. Für den Fall einer Regelung nach der Korngestalt ergibt sich eine Möglichkeit zu erschließen, ob eine affine Deformation auch noch in Bereichen von der Größe der zu regelnden Einschlüsse eine affine war, oder nur in größeren Bereichen. Im letzteren Falle tritt nämlich die von March dargelegte Regelung nicht ein. Ihr Nachweis ist zugleich der Nachweis, daß eine affine Deformation des Systems bis herunter zu Bereichen von der sehr oft meßbaren Größe der geregelten Elemente (z. B. Körner) affin gewesen ist. Im Sonderfalle affiner Zerschierung kann so die Entscheidung möglich werden, ob die Lamellenmächtigkeit die Größe der geregelten Elemente übertroffen hat oder geringer bis unendlich klein (z. B. flüssige Zwischenmasse) war.

Auch für die wichtige Frage nach der Häufigkeit bzw. praktisch gefügekundlichen Bedeutung affiner Deformation läßt sich etwas gewinnen. Für Regelungen nach der Korngestalt und in dem Strainellipsoidhauptschnitt erzeugt jede Durchbewegung eine affine Regelung nach der Korngestalt, wenn die kleinsten noch affin durchbewegten Bereiche nicht größer sind, als die geregelten Elemente. Die Feststellung von Marchschen Regelungen ergibt also ein Maß für die Verbreitung affiner Durchbewegung in den betreffenden Gesteinen. Der Begriff quasiaffin erlaubt im Hinblick auf Regelung nach der Korngestalt eine konkretere Fassung: Eine Deformation ist noch quasiaffin in bezug auf ihre Korngestalten regelnde Auswirkung, wenn eben die kleinsten noch affin durchbewegten Bereiche dieser Deformation nicht größer sind, als die Korngestalten.

Was die durchbewegten Gesteine anlangt, in welchen nach den von March deduzierten Regelungen zu suchen ist; so sind zunächst heranzuziehen Schmelztektonite und Tonschiefer mit einzelnen größeren Kristalliten. Auch ist die Möglichkeit einer Marchschen Anordnung für Fälle mit Keimregelung und nachträglich geänderter Gestalt der Kristalle, wie bemerkt, in Betracht zu ziehen.

Die Marchsche Betrachtung liefert für den Fall affiner Zerscherung ein Parallelgefüge nach der Korngestalt in den Strainellipsoidhauptschnitt eingeregelter Körner, welches die Scherflächen (= Kreisschnitt des Strainellipsoides) scharf schneidet, und damit monokline Gefüge, wie es dem erzeugenden Zerscherungsakte entspricht.

Wie ich gelegentlich hervorgehoben habe, ist es möglich, daß ein Teil der Kristallite K_1 nach dem Kornbau (z. B. translativ), ein Teil K_2 nach der Korngestalt geregelt wird. In solchen Fällen werden die K_1 eine Schieferung s_2 in der Scherfläche, die K_2 eine Schieferung s_1 im Hauptschnitt des Strainellipsoids bilden. Da s_1 mit s_2 sehr oft einen Winkel nahe 45° bildet, so sind vor allem Fälle mit s_1/s_2 nahe 45° daraufhin zu revidieren, ob s_1 und s_2 die hier dargelegte Bedeutung zukommt und überhaupt nicht die Bedeutung zweier Scherflächenscharen, wie in vielen sicher nachgewiesenen Fällen.

Zunächst erscheint die Annahme nächstliegend, daß in sehr vielen Gesteinen die Deformation bis in so kleine Bereiche affin war, daß bei Regelung nach der Korngestalt die Körner eine Marchsche Anordnung erhalten mußten. Ob diese affine Durchbewegung eine Scherung oder eine andere war, ist hierfür gleichgültig und man könnte im angenommenen Falle aus der rhombischen Gefügesymmetrie nicht auf das Fehlen von regelnder Zerscherung schließen:

Ferner ist allgemein zu beachten, daß auch bei symmetrischer (affiner) Scherung ein einziges Regelungsellipsoid und das zugehörige rhombische Gefüge nach der Korngestalt erscheint.

Wie hätte man sich nun nach der Annahme affiner Regelung nach der Korngestalt die Gefüge mit Gürtel $\perp B$ abzuleiten?

In einer affinen Regelung nach der Korngestalt kann die Überbesetzung eines Gürtels G durch Stäbchen nur dann erfolgen, wenn die Durchmesser von G größte Durchmesser des Strainellipsoids sind und als solche sich untereinander in ihrer Größe desto näher kommen, je gleichmäßiger die Besetzung des Gürtels ist. Es könnte also in den B -Tektoniten mit Gürtel $\perp B$ eine Stäbchenbesetzung dieses Gürtels nur dann erfolgen, wenn das Strainellipsoid angenähert ist einem abgeflachten Rotationsellipsoid mit dem größten Durchmesser $\perp B$ (also in der Gürtel Ebene). Kurz:

1. In affiner Regelung nach der Korngestalt ist ein stäbchenbesetzter Gürtel $\perp B$ zugeordnet dem singulären Kreisschnitt eines abgeflachten Rotationsellipsoids mit Achse B .

1. a) In affiner Regelung nach der Korngestalt von Stäbchen ist eine Minderbesetzung im Gürtel $\perp B$, bzw. ein Maximum in B zugeordnet der parallel B liegenden Hauptachse eines in B verlängerten Rotationsellipsoids.

Für Scheibchen lassen sich analoge Beziehungen mit Hinblick auf das »2. Regelungsellipsoid« Marchs erkennen, wenn man beachtet, daß der Stäbchenbesetzung nicht etwa eine Besetzung durch Scheibchenlote entspricht; vielmehr liegen die Scheibchenlote zugeordnet den größten Durchmessern des reziproken (»2.«) Regelungsellipsoids zum »1.« Regelungsellipsoid (Strainellipsoid), dessen größten Durchmessern die Stäbchen zugeordnet sind.

Die Besetzung für Scheibchenlote erhalten wir also, wenn wir das reziproke 2. Ellipsoid zum Strainellipsoid darstellen und den längsten Durchmessern dieses 2. Ellipsoids die Maxima der Scheibchenlote zuordnen. Es ergibt sich:

2. In affiner Regelung nach der Korngestalt ist ein mit Scheibchenloten besetzter Gürtel $\perp B$ zugeordnet dem singulären Kreisschnitt eines verlängerten Rotationsellipsoids mit Achse B .

2. a) In affiner Regelung nach Scheibchenloten ist eine Minderbesetzung in Gürtel $\perp B$ bzw. ein Maximum in B zugeordnet der parallel B liegenden Hauptachse eines in B abgeflachten Rotationsellipsoids.

Je nachdem das Strainellipsoid, in unserem Falle = 1. Regelungsellipsoid, für affine Regelung nach der Korngestalt in der auf der Gürtel-ebene \perp stehenden Achse B gelängt oder abgeplattet ist, ergeben sich praktisch folgende Fälle:

	Stäbe	Lote von Scheiben
I. Strainellipsoid gelängt in B	1. Maximum um den Austritt von B	2. Gürtel $\perp B$
II. Strainellipsoid abge- plattet in B	1. Gürtel $\perp B$	2. Maximum um den Austritt von B

Nach bisherigen Befunden an Gesteinsgefügen sind die beiden stark umrandeten Fälle I allgemein verbreitet, die beiden Fälle II selten und viel unsicherer, was ihre Auffassung als Regelungen nach der Korngestalt betrifft. Das ist zuordenbar einer weiten Verbreitung in B gelängter Strainellipsoide in B -Tektoniten, während in B abgeplattete

Strainellipsoide in *B*-Tektoniten nicht nachgewiesen und jedenfalls unvergleichlich seltener sind. Hingegen ist eine Regelung nach II in *S*-Tektoniten mit stark abgeplatteten Strainellipsoiden (z. B. Teige oder Flüssigkeiten längs unnachgiebigen Wänden) als Gürtel parallel zum singulären Kreis des Strainellipsoids zu erwarten; oder auch in stark schwindenden Sedimenten, wenn das Lot auf *s* gleich *B* gesetzt wird.

Ob und in welchen Fällen die Gefüge I 1 u. 2 und II 1 u. 2 sich wahrnehmen lassen, das wird bei anderer Gelegenheit für einzelne Minerale untersucht. Es kann gleich gesagt werden, daß sich hierfür zahlreiche Fälle finden. Ein zwingender Beweis dafür, daß in solchen Fällen tatsächlich affin nach Korngestalt geregelt worden sei, wäre aber erst gegeben, wenn sie sich durch Einregelung in Scherflächen nicht ableiten lassen.

II.

Es muß Gegenstand einer eigenen Betrachtung sein, ob und wie weit sich Regelungsvorgänge kinematisch typisieren lassen, wenn man von den Voraussetzungen der Marchschen Regelung nach der Korngestalt (starre Körner in affin deformierter Grundmasse) auf andere Fälle übergeht, zunächst auf ein geschlossenes Gefüge translatierbarer Körner. Ein unregelmäßiges Gefüge translatierbarer Körner, deren jedes eine Gleitebenenart *e* besitzt, kommt gleich einem Aggregat von Paketen aus aneinander gleitenden *e*-Scheibchen. Wenn nun die Bedingung erfüllt wird, daß allenthalben, auch innerhalb der verschieden orientierten Körner (Pakete) ein gleiches Strainellipsoid erzwungen werden soll, wie das von manchen Metallographen für Metallgefüge als realisierbar angenommen wird — so wird die nächste Frage die: Was geschieht mit einem Aggregat paralleler starrer Scheibchen bei affiner Deformation?

Ein solches Aggregat bleibe nach affiner Umformung ein Aggregat aus parallelen Scheibchen, aber deren Lage gegen fixe Koordinaten ist im allgemeinen geändert. Es ist also die Frage zu beantworten: Was läßt sich über die Endlage von parallelen Gleitschichten sagen, wenn ihre Ausgangslage beliebig ist und das Strainellipsoid einer affinen Deformation nach Gestalt und Lage vorgeschrieben ist? Die Beantwortung dieser Frage ist entscheidend dafür, ob den gedachten *e*-Paketen verschiedener Ausgangslage bei gleicher affiner Deformation ebenfalls eine rein aus dem affinen Charakter der Deformation ableitbare Regel in der Endlage zukommt; wie letzteres für Stäbe und Scheiben in bildsamerer Grundmasse von March gezeigt ist.

Für Experiment und Theorie läßt sich die Frage passend so formulieren:

Gegeben ist eine aus parallelen Gleitschichten e zusammengesetzte Kugel mit irgendeiner, aber in jedem Einzelfall bestimmten Lage von e gegenüber festen Koordinaten; ferner ein nach Gestalt und Lage (gegenüber diesen Koordinaten) ebenfalls bestimmtes Ellipsoid.

Gefragt ist, ob und wie die Kugel durch Gleitung in e und Rotation in das Ellipsoid übergeführt werden kann.

Herr Professor Schatz hatte das dankenswerte Entgegenkommen, die in dieser Form vorgelegte Frage im Anhang zu behandeln:

Es ergibt sich zunächst, was mögliche Gestalten anlangt:

1. daß eine Kugel nicht in ein Rotationsellipsoid zergleiten kann; da mit Beginn der Gleitung das Lot auf der größten Gleitscheibe keine Symmetrieachse mehr ist;
2. daß die Gleitung nur eine geradlinige sein kann, ergibt sich aus der Definition affiner Umformung, nach welcher Gerade Gerade bleiben, mithin auch die Verbindungsgerade aller Scheibenzentren gerade bleibt;
3. von dreiachsigen Ellipsoiden sind durch Zergleitung wieder nur solche möglich, für welche der auf der Gleitrichtung senkrechte Durchmesser in der größten Gleitscheibe zur mittleren Ellipsoidachse B wird; womit der größte Kugelkreis ein Kreisschnitt des Ellipsoids wird; bei einer affinen Zergleitung oder Zerschierung fallen die Gleit- oder Scherflächen in einen Kreisschnitt des Strainellipsoids;
4. im Innenbereiche unserer zergleitenden e -Pakete (Körner) ist mithin nicht jede beliebige Ellipsoidgestalt, also schon deshalb nicht jede beliebige affine Deformation durch Zergleiten nach einer Ebenenschar e erreichbar;
5. ein Rotationsellipsoid ist durch Zergleiten nur dann erreichbar, wenn durch eine zweite Zergleitung mit anderen Gleitebenen e_2 eine der Haupt-Querschnittellipsen des durch die erste Zergleitung entstandenen Ellipsoids in einen Kreis überführt wird; wenn also eine zweite Zergleitung mit Gleitrichtung senkrecht zu einer der Achsen des ersten Ellipsoids und mit Gleitebenen parallel zu dieser Achse des ersten Ellipsoids erfolgt;
6. aus 4 und 5 ergibt sich: Wenn sich von einem Gebilde aussagen läßt, daß es affin nach Ebenen zerglitten ist und daß sein Deformationsellipsoid ein Rotationsellipsoid ist, so ist damit auch die Zergleitung nach 5 erschlossen.

Es ist hier auf Gürteltektonite hinzuweisen, in deren B -Achse sich Scherungs- s kreuzen. Solchen Gürteltektoniten ist nach dem Gefüge bisweilen ein Rotationsellipsoid zuzuordnen mit der Hauptachse senk-

recht zum Gürtel (= B -Achse des Gefüges). Sie lassen sich sehr wohl als affin zergriffene Tektonite mit Gleitrichtung normal zur B -Achse des Gefüges auffassen, aber nur, wenn man wenigstens zwei Scherungsebenenscharen mit Schnittgerade B annimmt, was für Gürteltektonite sehr oft im Gefüge aufgezeigt wurde. Es muß dann ein dreiaxsiges Ellipsoid dem Rotationsellipsoid vorangegangen sein und eine Achse dieses dreiaxigen Ellipsoids (die spätere B -Achse des Gefüges) blieb erhalten. Für alle die ungemein häufigen angenähert zweidimensional affin zerscherten Gesteinsbereiche fällt die Scherfläche in einen Kreisschnitt des Strainellipsoids, womit die kinematische Bedeutung des Kreisschnittes für solche Tektonite definiert ist.

Nennen wir nun die ganze Gruppe der durch affine einscharige Zergleitung aus einer Kugel erzeugbaren Ellipsoidgestalten G_E und betrachten zunächst nur den Fall, daß das Strainellipsoid durch geradlinige Gleitung in einer einzigen Parallelschar von Gleitebenen entsteht. Es ist sehr wahrscheinlich, daß der Fall für manche translatierende Kristallarten genau, für alle mit einer Erweiterung zutrifft.

Wenn nun das seiner Lage und Gestalt nach vorgeschriebene Strainellipsoid eines aus Gruppe G_E ist, so ist seine Gestalt durch geradlinige Gleitung in den eingangs betrachteten s -Paketen, bzw. translatierenden Körnern erreichbar. Seine Lage aber ist je nach der Ausgangslage von s entweder ohne (Fall 1) oder nur mit Rotation des Kornes gegenüber seiner Umgebung (Fall 2) erreichbar.

Nennen wir die Ebene normal auf den Kreisschnitten des Deformationsellipsoids die Deformationsebene, so läßt sich die Kugel ohne oder mit symmetriegemäßer Rotation in das Ellipsoid (nicht nur in dessen Gestalt) dann überführen, wenn die Gleitebenen der Kugel senkrecht auf der definierten Deformationsebene stehen; auch die eventuelle Rotationsachse steht dann symmetriegemäß senkrecht auf dieser Deformationsebene. Stehen die Gleitebenen der Kugel nicht von Anfang an senkrecht zur Deformationsebene, so bildet das Lot auf die Gleitebenen der Kugel mit der Deformationsebene einen Winkel δ . Es muß dann eine (unsymmetriegemäße) Rotation von δ° um die Schnittgerade zwischen Gleitebenen und Deformationsebene erfolgen, damit die Kugel auf dem kürzesten Weg in das vorgegebene Ellipsoid nach Gestalt und Lage übergeht.

Für den Regelungsvorgang ergibt sich:

Je nach der Ausgangslage des Kornes einer translativ deformierten Kornart gegenüber dem von der affinen Deformation angestrebten Strainellipsoid ergeben sich zwei Körnergruppen (derselben Kornart).

Die erste Gruppe wird translatierend eingeregelt, und zwar so, daß die translatierende Ebene des Kornbaus in den Kreisschnitt des Strainellipsoids zu liegen kommt.

Für die zweite Gruppe kann die Kugel das Strainellipsoid nicht ohne (a symmetriegemäße, b asymmetriegemäße) Rotation gegenüber ihrer Umgebung erreichen. Da namentlich die Rotation in Fall 2b durch die intergranulare Reibung behindert ist und keine erzeugenden Kräfte für sie ableitbar sind, kann das Schicksal der zweiten Gruppe nur sein: entweder ohne Translation nach Ebenen deformiert zu werden oder aber starr zu bleiben und innerhalb der Grundmasse aus Körnern der ersten Gruppe nach der Korngestalt geregelt zu werden.

Die erste Gruppe erscheint im vorliegend angenommenen Falle mit der Translationsebene, also nach dem Kornbau, in einen Kreisschnitt des Strainellipsoids eingeregelt, die zweite Gruppe in den Hauptschnitt (AB) desselben Strainellipsoids nach der Korngestalt eingeregelt. Es ergeben sich zwei demselben Vorgang zuordenbare Schieferungen gleicher oder verschiedener Kornart, von welchen keine mit einer Scherfläche des Gesteines zusammenfallen muß. Sehr oft allerdings wird die Gefügeebene, welche die Translationsebenen der translativ eingeregelteten Körnerschar enthält, nicht nur ein Kreisschnitt des Strainellipsoids affiner Umformung des Großbereichs sein, sondern zugleich eine primäre oder sekundäre Scherfläche dieses Großbereichs. Ersteres wenn die regelnde Durchbewegung affine Zerschierung war, letzteres wenn die Scherung den durch die Regelung gegebenen Bahnen nachfolgte; wonach zwei Fälle wenigstens begrifflich zu trennen sind.

Allgemein: Befinden sich in einem Gefüge kleine Bereiche aus Gleitscheiben irgendwelcher Lage und soll das Gesamtgefüge ein nach Gestalt und Lage bestimmtes Strainellipsoid E erreichen (affine Deformation des Gesamtgefüges), so kann die Deformation nur in jenen Kleinbereichen (z. B. Körnern) ebenfalls eine affine mit E sein, welche die oben umrissenen und durch Schatz definierten Bedingungen der Lage ihrer Gleitscheiben erfüllen. Solche Kleinbereiche werden derart affindeformiert mit E , daß die Gleitscheiben in den Kreisschnitten von E und damit auch in den Kreisschnitten der affinen Deformation des Gesamtgefüges (welche ja ebenfalls mit E erfolgt) liegen. Von den anderen Kleinbereichen kann man rein kinematisch nur sagen, daß sie entweder nicht nach ihren Scheiben zergleiten oder nicht affin mit E deformiert werden, also heterokinetische Kleinbereiche bilden oder definierbare Rotationen gegen ihre Umgebung ausführen müßten, für deren Zustandekommen keine Kräfte wahrscheinlich zu machen sind.

Die Betrachtung läßt sich erweitern, wenn man annimmt, daß innerhalb der Gleitebenen der Kugel nur in einer (oder mehreren) bestimmten Geraden, in beiden oder nur in einem Richtungssinn, geglitten wird; Umstände, auf welche die bisherigen Erfahrungen hinweisen.

In Fällen, auf welche diese kinematischen Erörterungen anwendbar sind, wird die Zahl der in die Kreisschnitte eingeregelteten Körner wachsen, wenn das Korn mehrere translatierbare Gleitebenenscharen besitzt. Damit nimmt auch zu die Homogenität der Gesamtdeformation bis ins Einzelkorn. Wie die Metallographen lange wissen, zeigen letzteres die Gefüge regulärer translatierbarer Körner sehr gut. Es wäre bei anderer Gelegenheit zu prüfen, in welchen Gefügen (Metalle? Calcit? u. a.) die Einregelung in den Kreisschnitt des Deformationsellipsoids am schönsten zu Worte kommt.

Anhang.

Mathematische Formulierungen (H. Schatz).

1. Affine Translation des Raumes.

Die Translationsrichtung wird in die X -Achse gelegt, die Y -Achse als ruhend angenommen. Die XY -Ebene bleibt in Ruhe, die YZ -Ebene geht in eine neue Ebene über, die mit der alten YZ -Ebene den Winkel φ einschließt und mit ihr die Y -Achse gemeinsam hat. Durch diese Transformation geht ein Punkt $P(x, y, z)$ in $P'(x', y', z')$ über, und es gilt:

$$\begin{aligned} x' &= x + az \\ y' &= y \\ z' &= z. \end{aligned} \quad (1)$$

Für $a = 0$ kommt die identische Transformation, für $a = 1$ eine Transformation heraus, bei der $\varphi = 45^\circ$ ist. Allgemein ist $a = \tan \varphi$. Nach dem Bisherigen genügt es, sich zum Studium dieser Translation auf die XZ -Ebene zu beschränken.

2. Es soll eine Kugel mit dem Mittelpunkt in 0 und dem Radius r untersucht werden. Sie schneidet die XZ -Ebene im Kreis

$$x^2 + z^2 = r^2, \quad y = 0.$$

Durch die Translation geht dieser Kreis in eine Ellipse über. Setzen wir in die Kreisgleichung aus (1) ein, so entsteht:

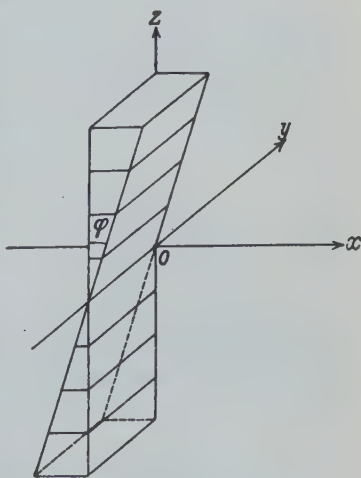


Fig. 1.

$$\begin{aligned} (x' - ax')^2 + z'^2 &= r^2; \quad y' = 0 \\ x'^2 - 2ax'z' + z'^2 (a^2 + 1) &= r^2; \quad y' = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Eine kurze Rechnung ergibt, daß die Hauptachsen dieser Ellipse zur X -Achse um den Winkel u geneigt sind, wo

$$\tan 2u = \frac{2}{a}.$$

Ihre Hauptachsen haben die Länge a und c und es ist:

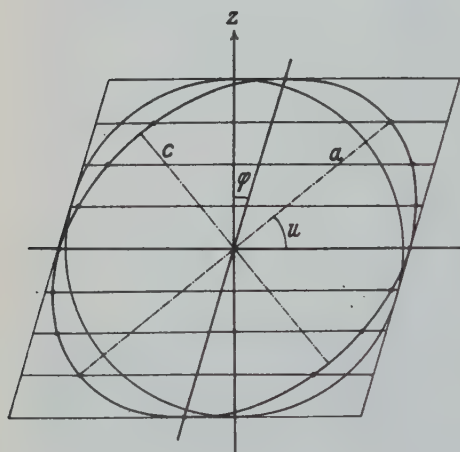


Fig. 2.

$$\begin{aligned} a^2 &= \frac{r^2}{\left(1 + \frac{a^2}{2}\right) + \frac{a}{2} \sqrt{4 + a^2}} \\ c^2 &= \frac{r^2}{\left(1 + \frac{a^2}{2}\right) - \frac{a}{2} \sqrt{4 + a^2}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Es besteht daher die Beziehung $a^2 c^2 = r^4$ für jede Translation a . Aus der Kugel wird somit ein dreiaxiges Ellipsoid (a, b, c), bei dem $b = r$, a und c aus (3) bestimmt sind.

3. Wenn wir uns daher umgekehrt die Aufgabe stellen, bei einem vorgegebenen drei-

achsigen Ellipsoid die Translation aufzusuchen, durch die das Ellipsoid aus einer Kugel entstanden sein kann, so muß die mittlere Achse b gleich dem Kugelradius r , ferner $a^2 c^2 = r^4$ sein.

Durch Umkehrung der Formeln (3) ergibt sich dann für a

$$a^2 = r^2 \cdot \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \right) - 2 \quad (4)$$

oder wegen $\frac{1}{c^2} = \frac{a^2}{r^4}$

$$a^2 = \frac{r^2}{a^2} + \frac{a^2}{r^2} - 2 = \frac{a^4 + r^4}{a^2 r^2} - 2 = \frac{(a^2 - r^2)^2}{a^2 r^2}. \quad (5)$$

Die Translationsrichtung liegt daher in der Ebene a, c , ihr Winkel u mit a ist bestimmt durch

$$\tan 2u = \frac{2}{a} = \frac{2ar}{\sqrt{a^2 - r^2}}. \quad (6)$$

Eingegangen am 21. November 1931.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Ein Universal-Röntgenapparat für Kristallstrukturuntersuchungen.

Von H. Brækken in Trondhjem.

(Mit 3 Textfiguren.)

In den letzten Jahren sind mehrere Konstruktionen von Röntgenspektrometern für die Kristallstrukturanalyse beschrieben worden, die mit mehr oder weniger Berechtigung den Namen Universalapparat beanspruchen.

Ein Universalapparat soll sämtliche Arten von Aufnahmen: Dreh-, Schwenk-, Laue- und Goniometeraufnahmen ermöglichen. Die wesentlichen Vorteile gegenüber der Verwendung von Einzelapparaten sind Arbeits-erleichterung und Zeitersparnis. Dies macht sich besonders in den Fällen bemerkbar, wo man nur schlecht ausgebildete Kristalle zur Verfügung hat. Wenn es gelungen ist, einen solchen Kristall zu orientieren, ist es sehr erwünscht, dies voll ausnützen zu können. Man wird bisweilen — auch bei niedrigsymmetrischen Kristallen — durch Heranziehung der verschiedenen Methoden eine vollständige Strukturbestimmung mittels einer einzigen Einstellung des Kristalles durchführen können.

Es soll hier eine Röntgenapparatur beschrieben werden, welche die oben genannten Anforderungen gut befriedigt.

Der zentrale Teil der Apparatur wird von einem Weissenbergschen Röntgengoniometer¹⁾ gebildet, welches als eine Weiterentwicklung und einen Ausbau der von Böhm²⁾ angegebenen Konstruktion anzusehen ist.

Vakuumanlage, Röntgenröhre und Aufnahmeapparat sind zu einem kompakten Ganzen zusammengefügt worden. Ich habe auch dabei teilweise auf früheren Konstruktionen (besonders von H. Seemann) weitergebaut.

Die Apparatur unterscheidet sich aber in instrumenteller Hinsicht und in ihrem ganzen Aufbau sehr wesentlich von den bisher veröffentlichten. Es sind eine Reihe konstruktiver Änderungen vorgenommen worden, welche die Handlichkeit und die Anwendbarkeit des Instrumentes sehr gesteigert haben.

Die ganze Apparatur ist um den als Vorvakuumbehälter dienenden Stahlzylinder aufgebaut (Fig. 1). Das gibt der Anlage eine große Stabilität, und das Volumen des Vorvakuaums genügt allen Ansprüchen.

Die Röntgenröhre wird mittels eines Zwischenstückes das Stopfhahn, Quecksilberfalle, Ventil usw. enthält, direkt von der Pumpe getragen. Die Röntgenröhre ist eine Metall-Porzellanröhre (Siegbahn-Typus) mit Gummipackungen. Es können gleichzeitig drei Aufnahmeapparate an der Röntgenröhre aufgestellt werden. Die Aufnahmen (Fig. 1, 2, 3) zeigen nur das Röntgengoniometer.

1) K. Weissenberg, Z. Physik 23, 229. 1924.

2) J. Böhm, Z. Physik 39, 557. 1926.

Für eine Beschreibung der Wirkungsweise und der elementaren Konstruktion des Röntgengoniometers sei auf die Aufsätze von Weissenberg und Böhm hingewiesen. Es sollen hier nur die wesentlichen konstruktiven Änderungen bei dem neuen Instrument beschrieben werden.

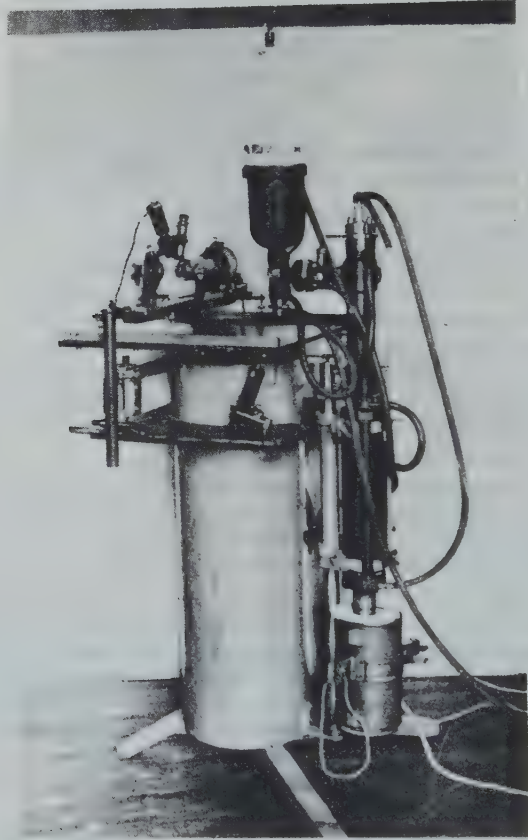


Fig. 1. Ansicht der ganzen Apparatur. Das Röntgengoniometer trägt die optische Einrichtung.

Um Kristalle irgendwelcher Form bequem einstellen zu können ist das Goniometer mit einer abnehmbaren optischen Einrichtung versehen, so daß es ein vollständiges optisches Zweikreis-Goniometer bildet.

Die Befestigung der optischen Einrichtung an das Goniometer geschieht in einfachster Weise mittels Schrauben, welche zwei plangeschliffene Flächen aneinanderpressen. Diese Befestigungsmethode ist theoretisch nicht die

beste, hat sich aber bei den vorliegenden Genauigkeitsansprüchen als ganz einwandfrei erwiesen.

Damit das Instrument als optisches Goniometer verwendbar sein kann, muß die Achse, welche den Kristall trägt, frei drehbar sein. Die Antriebsschraube wird dann von dem Schneckenrad entfernt. Das geschieht mittels einer Hilfsschraube, die in Fig. 2 und 3 unter dem Schneckenrad sichtbar ist.

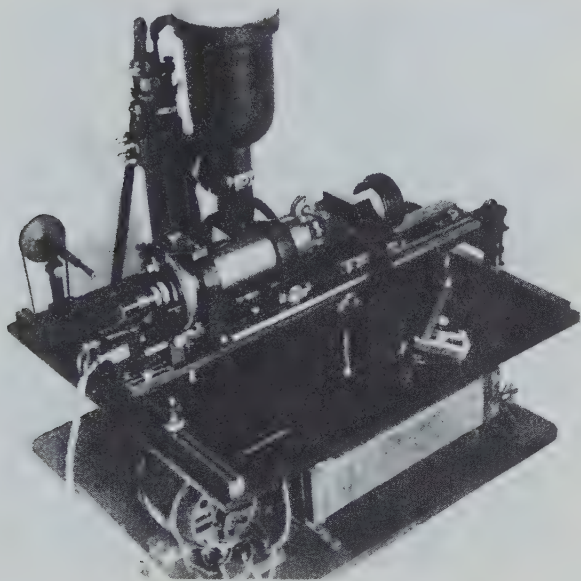


Fig. 2. Das Goniometer mit Filmhalter, daneben Laue-Kassette, auswechselbare Blende usw.

Das Blendensystem eines Röntgengoniometers muß unter verschiedenen Winkeln einstellbar sein. Die Umdrehungsachse des Blendensystems ist bei unserem Instrument senkrecht unter dem Kristall angebracht. Die Hauptachse des Goniometers, die Achsen der optischen Einrichtung, die Umdrehungsachse und die optische Achse des Blendensystems schneiden sich alle im Kristall. Das ermöglicht Aufnahmen bei verschiedenen Blendenwinkeln zu machen, ohne die Einstellung des Kristalles zu ändern.

Der Filmhalter ist so gebaut, daß ein möglichst kleiner Winkelbereich verloren geht. Eine mit zwei Metallstreifen verstärkte Hartpapierhülle wird um zwei kurze aufgespaltene Zylinder herumgelegt und hält mittels Federn den Film in hinreichend genau zylindrischer Form, siehe Fig. 2, 3. Der Film wird dabei mit dem ihn umgebenden schwarzen Papier eingelegt. Die Ringe werden etwas zusammengeschoben, so daß die beiden Enden der Hartpapierhülle in ringförmige Nuten zu liegen kommen. Dies gibt die nötige Licht-

dichtung, so daß der Filmhalter bequem vom Dunkelraum auf den Apparat gebracht werden kann.

Der veränderliche Abstand der beiden Ringe erlaubt Filme verschiedener Länge zu benutzen. Dies ist von einiger Bedeutung, da man zwecks Zeitersparnis sehr oft Aufnahmen über nur 90° statt 180° machen will. Bei der

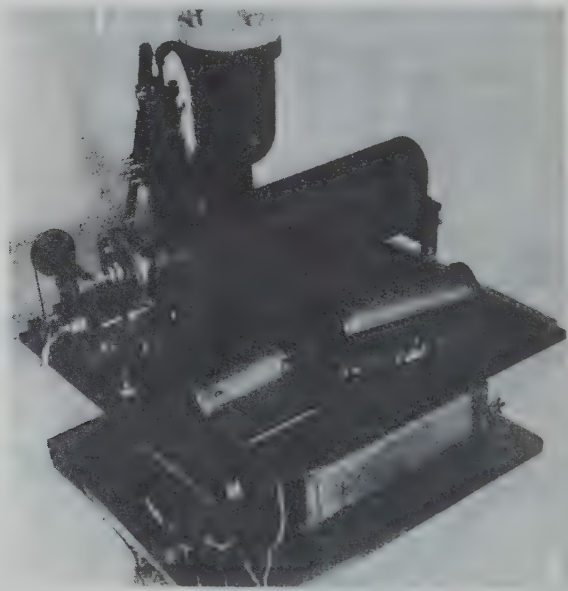


Fig. 3. Das Goniometer in Aufnahmestellung vor der Röntgenröhre. Um gestreute Röntgenstrahlen fernzuhalten ist eine Schutzhülle über das Instrument gestülpt. Daneben sind der Filmhalter und eine kürzere Hartpapierhülle sichtbar.

Feststellung von Auslöschungen werden oft ganz kleine Winkelbereiche aufgenommen. Für diese kürzeren Aufnahmen muß die Hartpapierhülle natürlich entsprechende Dimensionen haben (Fig. 3).

Das Übersetzungsverhältnis zwischen Drehwinkel des Kristalles und Translation des Filmes kann auf drei verschiedene Werte eingestellt werden.

Für Laue-Aufnahmen wird ein besonderer Plattenhalter aufgesetzt. Derselbe ist in Fig. 1 und 2 sichtbar. Die optische Einrichtung ermöglicht vollkommene Laue-Aufnahmen zu erhalten, ohne Nachjustierungen des Kristalles vorzunehmen.

Die genaue Einstellung des Goniometers vor der Röntgenröhre ist wichtig, weil eine Nachstellung nach dem Einsetzen des Filmhalters unmöglich ist. Während der Orientierung des Kristalles usw. wird das Goniometer etwas von der Röntgenröhre entfernt, und wenn es aufnahmebereit ist, wieder an

die Röhre herangeschoben. Diese Operation wird oft mehrmals täglich vorgenommen. Es lohnt sich deshalb dieselbe so bequem wie möglich zu machen.

Das Goniometer ruht auf einem Untergestell aus Bandeisen und ist relativ zu demselben verschiebbar. Das Untergestell hat vier Fußschrauben, die sich auf zwei Metallschienen bewegen. Zwei der Fußschrauben laufen in einer Nute.

Diese Anordnung gibt die nötige Einstellbarkeit und Beweglichkeit des Instrumentes und ermöglicht eine Einstellung vor der Röntgenröhre genau zu reproduzieren, so daß oft eine Anzahl von Aufnahmen ohne Neueinstellung des Instrumentes gemacht werden können.

Die Apparatur ist nur relativ kurze Zeit in Betrieb gewesen, hat aber ganz ausgezeichnete Dienste geleistet.

Das Universalgoniometer ist für alle Arten von Einkristallaufnahmen gleich gut anwendbar. Es läßt sich natürlich auch für Pulveraufnahmen anwenden, und kann mit einigen einfachen Zusatzeinrichtungen als handlicher, kleiner Analysenspektrograph dienen. Auch wenn man ausschließlich mit Strukturuntersuchungen arbeitet, wird es gelegentlich erwünscht sein, die spektrale Zusammensetzung der Strahlung feststellen zu können.

Diese Apparatur wurde vor etwa einem Jahre am Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Trondhjem gebaut, während ich ein Höiskolestipendium genoß. Meine Arbeit wurde in vorzüglichster Weise durch die Generosität des Institutsdirektors Herrn Prof. Dr. J. Holtmarks unterstützt, der mir alle Hilfsmittel zur Verfügung stellte.

Ich möchte auch den Herren Nilsen, Reed und Schanke für wertvolle Ratschläge und ausgezeichnete fachmännische Arbeit meinen besten Dank sagen.

Eingegangen den 29. September 1934.

Zur Ableitung der möglichen Formen der 32 Kristallklassen.

Von E. Herlinger in Berlin-Charlottenburg.

Im nachstehenden sei eine kurze Ableitung der möglichen Formen der 32 Kristallklassen gegeben, die vielleicht vom didaktischen Standpunkte aus gegenüber den üblichen Ableitungsmethoden von Vorteil ist.

Die mathematische Beweisführung für die Möglichkeit eines 48-Flächners ist bekanntlich sehr einfach. Um zu beweisen, daß die maximale Zahl von Flächen eines einfachen Kristallkörpers 48 ist, bedarf es des Nachweises, daß die möglichen Permutationen der Millerschen Indizes (hkl) mit positiven und negativen Vorzeichenkombinationen 48 sind. Nachdem man nun gezeigt hat, daß die Voraussetzung für das Auftreten eines 48-Flächners unter anderem das Vorhandensein eines orthogonalen Achsensystems mit 3 gleichwertigen vertauschbaren Achsen voraussetzt, muß man die Frage aufwerfen, welche einfache Formen nach Fallenlassen dieser Voraussetzung möglich sind.

Da für eine jede Kristallfläche eine der 48 Indizeskombinationen notwendig ist, können die möglichen Kristallformen nurmehr Flächenzahlen be-

sitzen, die ganzzahlige Teiler von 48 vorstellen. Also sind nur Körper möglich mit einer der nachgenannten Flächenzahlen:

$$48 \cdot 1$$

$$24 \cdot 2$$

$$16 \cdot 3$$

$$12 \cdot 4$$

$$8 \cdot 6$$

Da andere Teiler in 48 nicht vorhanden sind, sind einfache Kristallkörper mit anderen Flächenzahlen nicht möglich.

In der soeben gegebenen Darstellung sind jeweils 2 Flächenzahlen als Teilprodukte von 48 zusammengefaßt. Wie aus der Darstellung ersichtlich ist, sind die an zweiter Stelle genannten Faktoren jeweils gleichzeitig die Zahlen für die möglichen Kristallachsen. Wenn dies auch nur zunächst formal eine Verbindung zwischen der Zähligkeit der Achsen und den möglichen Flächenzahlen der Körper darstellt, so ist das insofern nicht ganz zufällig, als bei Verwendung von Überlegungen auf Grund des Operanden-Operatorenbegriffs (s. Tschermak, Rinne u. E. Sommerfeld) ebenfalls eine solche Systematik folgt.

Letzten Endes beruht die hier abgeleitete einfache Formulierung der möglichen Flächenzähligkeiten in den 32 Kristallklassen darauf, daß den kristallgeometrischen Überlegungen die Verwendung von Schlüssen zugrunde liegt, die einheitlich auf eine koordinatenmäßige Begründung der Kristallographie Rücksicht nehmen. Neben dem gruppentheoretischen Standpunkt hat bekanntlich auch schon Schoenflies immer Ableitungen dieser Art in den Vordergrund gestellt.

Eingegangen den 28. September 1931.

Anm. b. d. Korrr.: Wie ich der freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. Dr. Niggli entnehme, hat bereits Minkowski bewiesen, daß die Zahlen für ternäre quadratische Formen Teiler von 48 sein müssen. (H. Minkowski, Nachr. d. Gött. Ges. d. Wiss. 1904. S. a. Encyclopädie d. math. Wiss. V, 7 und P. Niggli in Handbuch der Experimentalphysik (Wien-Harms), 7, I. S. 103). Der oben wiedergegebene Gedankengang führt auf einem einfachen Wege zu dem gleichen Ergebnis.

Die Kristallstruktur der regulären *Na-W*-Bronzen.

Von W. F. de Jong in Delft.

Von verschiedener Seite¹⁾ ist versucht worden, für die Wolframbronzen Strukturformeln aufzustellen; aber es unterblieb bis heute, den Bau dieser interessanten Verbindungen mittels Röntgenuntersuchungen aufzuklären. Viele der Bronzen kristallisieren regulär, und zwar meist in würfelförmigen Kristallen; im auffallenden polarisierten Licht erscheinen sie entsprechend als isotrope Körper. Die Farbe wechselt von Gelb und Rot bis Violett, während

1) Vgl. z. B. Brunner, Diss. Zürich, 1903; Spitzin, Z. anorg. Ch. 157, 141. 1926.

für die chemische Zusammensetzung ein Bereich von $Na_2W_2O_6$ bis $Na_2W_7O_{21}$ angegeben wird.

Die Bronzen sind von uns nach den von den verschiedenen Autoren angeführten Methoden hergestellt und nach dem Dreh- und Pulververfahren röntgenometrisch untersucht worden. Das Pulverdiagramm der regulären Bronzen ist dem Diagramm von KJO_3 sehr ähnlich. An Hand der Struktur dieser Verbindung (Perowskittyp) berechnete Intensitäten stimmen gut mit den beobachteten überein. $a_w = 3,83 \text{ \AA}$. Na in $[000]$, W in $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ und O in $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$, $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]$, $[0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$.

Der chemische Teil der Untersuchung ist noch nicht vollständig abgeschlossen. Das Strukturmodell würde die Formel $NaWO_3$ ergeben, während die chemischen Analysen auf Formeln zwischen $Na_2W_2O_6$ und $Na_2W_7O_{21}$ führen. Nach dem vorläufigen Ergebnis scheint es nicht unwahrscheinlich, daß in den roten und violetten Kristallen H -Atome die Na -Atome teilweise ersetzen und die allgemeine Formel $(Na, H) WO_3$ lauten muß.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß neben den regulären Verbindungen andere, vorzugsweise blaufarbte, nadelförmige Kristalle gefunden wurden, welche im Erzmikroskop doppelbrechend sind.

Eingegangen den 12. November 1931.

Bemerkung zu der Arbeit "The Crystal Structure of Potassium Chromate K_2CrO_4 " by W. H. Zachariasen und H. E. Ziegler (Chicago), Z. Krist. 80, 164. 1931.

Von K. Herrmann (Berlin).

Die Herren Autoren sprechen auf Seite 172 der genannten Arbeit von der Raumgruppe V_h^{13} »reported by K. Herrmann, Hosenfeld und Schönfeld« und anderen für K_2CrO_4 . Diese Ausdrucksweise könnte den Eindruck erwecken, als wäre es erst den Herren Z. und Z. zu verdanken, daß die wahre Raumgruppe V_h^{16} erkannt wurde.

Tatsächlich haben wir in der von den Herren Z. und Z. auf S. 164 Anmerkung 2, letztes Zitat, genannten Arbeit, die im allgemeinen sich auf Kristalle des Perchlorattyps ABO_4 bezog, eine Richtigstellung unserer früheren Angaben von V_h^{13} für die Raumgruppe des Kaliumchromats gegeben und sie in die bereits früher von Ogg und Hopwood erkannte Raumgruppe V_h^{16} berichtigt, wodurch die Isomorphie des Kaliumchromats mit den übrigen A_2BO_4 -Substanzen erhärtet wurde und weitere strukturelle Untersuchungen nicht dringlich erschienen.

Wir möchten aber betonen, daß die Erkenntnis der Raumgruppe V_h^{16} für K_2CrO_4 (und K_2SO_4) von uns eindeutig ausgesprochen war, bevor wir von irgendeinem andern Autor von unserem Irrtum aufmerksam gemacht worden waren. Unsere Richtigstellung erfolgte $3\frac{1}{2}$ Jahre vor der Arbeit der Herren Zachariasen und Ziegler. (Vgl. hierzu auch den Ewald-Hermannschen Strukturbericht S. 377–379, sowie die Arbeit von Ehrenberg und Herrmann, Z. Krist. 70, 163. 1929.)

Eingegangen am 10. November 1931.

Nachtrag zu unserer Arbeit über „Kristallographisch-röntgenographische Untersuchungen am Hexabrombutylen“

Von W. Eißner und Rudolf Brill¹⁾.

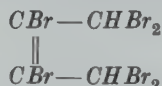
Wir haben in unserer Arbeit aus der Tatsache, daß das Molekül des höher schmelzenden Hexabrombutylens ein Symmetriezentrum besitzt, geschlossen, daß ihm die folgende Strukturformel zukommt:



Darüber hinaus kann man, da Cis- und Transform möglich sind, noch aussagen, daß notwendigerweise — eben wegen des Symmetriezentrums — hier die Transmodifikation vorliegt. Für das niedriger schmelzende Isomere ist folglich der Rückschluß auf die erörterte Strukturformel



nicht eindeutig, sondern es ist auch noch, worauf die Herren Straus und Kollek freundlichst aufmerksam machten, die Cismodifikation



als möglich in Betracht zu ziehen.

Eingegangen am 18. November 1931.

1) Z. Krist. 79, 430—436. 1931.

Fehlerberichtigung zum Strukturbericht.

In dem Strukturbericht von Hermann und Ewald sind sicherlich Druckfehler und Versehen beim Referieren in größerer Zahl stehengeblieben, als uns bis zum Abschluß des Werkes und der Redaktion der darin aufgenommenen Tabelle von Berichtigungen (S. 794—797) bekannt geworden sind. Wir gedenken in absehbarer Zeit an dieser Stelle die uns bekannt werdenden Mängel in einem Berichtigungsblatt zusammenzustellen und wären den Benutzern des Strukturberichts zu Dank verpflichtet, wenn sie uns die ihnen bekannt werdenden Fehler mitteilen würden.

C. Hermann, P. P. Ewald,
Institut für theoret. Physik, Stuttgart, Seestr. 73.

Röntgenuntersuchungen an kristallinen Flüssigkeiten IV.

Von

K. Herrmann und A. H. Krummacher in Berlin-Charlottenburg.

(Mit 6 Textfiguren.)

Bei den Erörterungen über die Natur der kristallin-flüssigen Substanzen¹⁾ steht mit im Vordergrund des Interesses die Frage, ob es, wenn man von den cholesterischen Substanzen absieht, bei ein und derselben Substanz mehr als zwei kr.-fl. Phasen geben kann.

Nach Friedel (s. Sonderheft S. 12) gibt es nur zwei kr.-fl. Erscheinungsformen: die smektische und die nematische Phase. Das Wesen der letztgenannten, stets höher temperierten Phase besteht darin, daß die langgestreckten Molekeln sich parallel zueinander ordnen, während bei der tiefer temperierten, smektischen Phase, außer dieser Parallelität, noch eine Ausrichtung der Höhe nach erfolgt ist, so daß die Molekeln in Schichten angeordnet sind, zu deren Grenzflächen sie senkrecht stehen. Bei beiden Phasen soll aber azimutal um die lange Achse keinerlei Ordnung vorhanden sein, speziell soll in den smektischen Schichten oder Ebenen statistische Unordnung herrschen. Es kommt vor, daß bei ein und derselben Substanz beide Phasen auftreten. Es ist aber ersichtlich, daß bei Innehaltung der von Friedel aufgestellten Bedingungen für eine weitere kr.-fl. Phase kein Raum mehr vorhanden ist.

Auf der Basis dieser Vorstellung streiten denn auch die Herren G. und E. Friedel die Möglichkeit der Existenz von mehr als zwei kr.-fl. Phasen ab (s. Sonderheft S. 13), und zwar im Gegensatz zu mehreren Autoren, insbesondere Vorländer, der bei verschiedenen Substanzen drei oder sogar vier kr.-fl. Phasen gefunden zu haben angibt.

Im Vertrauen auf die Befunde Vorländers entwarfen dann Alexander und Herrmann²⁾ eine weitergehende Theorie. Nach dieser bleiben die Bilder Friedels für die smektische Phase durchaus bestehen, bis auf den einen Punkt, daß innerhalb der smektischen Ebenen keine statistische Unordnung, sondern eine geometrische Ordnung herrschen

1) S. das Sonderheft der Z. Krist. 79, H. 1/4.

2) E. Alexander u. K. Herrmann, Z. Krist. 69, 285. 1928.

kann. Damit wäre die Möglichkeit von Polymorphie im smektischen Zustand und somit Platz für mehr als zwei Phasen gegeben.

Friedel hat diesen Vorschlag in Verfolg seines Bestreitens der Mehrphasigkeit abgelehnt.

In der Tat haben die bisherigen röntgenographischen Beobachtungen den Friedelschen Behauptungen recht gegeben. Das von ihm veröffentlichte Röntgenogramm (s. Sonderheft S. 327) ist die Aufnahme einer Mischung von 15 Teilen Azoxybenzoesäureäthylester und einem Teil Azoxyzimtsäureäthylester in der Struktur der gouttes à gradins auf Glimmer nach der Schwenkmethode. Die Erscheinung der gouttes à gradins, die von Grandjean entdeckt worden sind, ist von Friedel oft genug erklärt und gedeutet worden, so daß hierzu weitere Bemerkungen überflüssig sind¹⁾. Das Bild zeigt außer den scharfen Glimmerlinien scharfe Linien in erster und zweiter Ordnung (K_α - und K_β -Linie), die von den Friedelschen Ebenen herrühren müssen, und deren nach der Bragg'schen Formel errechneter Interferenzabstand recht genau mit den aus den Atomdurchmessern errechneten Längen des Moleküls übereinstimmt.

Von einem von der statistischen Verteilung der Moleküle in der Ebene bei freier Drehbarkeit (nach Friedel, Sonderheft S. 25 . . . sont réparties au hasard et tournées de toutes les manières) herrührenden Halo ist auf der Reproduktion des Friedelschen Photogramms nichts zu erkennen, doch ist anzunehmen, daß ein solcher Halo, wenn auch nur schwach, auf dem Original zu finden war. Erfahrungsgemäß werden ja die Interferenzen von statistisch verteilten Interferenzabständen ungleich schwächer als die kristalliner Netzebenen.

Ein weiterer Beleg für Friedels Bild vom Aufbau der smektischen Substanzen ist in dem gefundenen Ebenenabstand zu erblicken. Da die Moleküle nämlich senkrecht zu diesen Ebenen stehen sollen, muß dieser Abstand der Länge der Moleküle selbst entsprechen, wie es auch gefunden wird.

Die röntgenographischen Untersuchungen von de Broglie und E. Friedel bzw. von E. Friedel allein haben die folgenden Substanzen umfaßt: 1. Natriumoleat, 2. Azoxybenzoesäureäthylester, 3. Azoxyzimtsäureäthylester und Mischungen der beiden letzteren. Es sind bei diesen Substanzen analoge Ergebnisse erzielt, d. h. es sind in den Röntgenogrammen Halos erschienen und kristalline Interferenzen, die der Länge des Moleküls entsprechen, in verschiedenen Ordnungen auf-

1) G. u. E. Friedel, Sonderheft S. 16.

gefunden. Das Natriumoleat, mit etwas Wasser angerührt, zeigt gleichfalls scharfe Röntgeninterferenzen, die eine, den geschmolzenen, im Sinne Friedels smektischen Phasen analoge Struktur beweisen sollen.

Die röntgenographische Untersuchung scheint nun zur Klärung der Fragen nach der Anzahl der möglichen Phasen besser geeignet als andere Methoden. Denn nachdem das charakteristische Bild der beiden Friedelschen Phasen nun einmal feststeht, müßten anders strukturierte Phasen davon abweichende Röntgenbilder ergeben.

Der Freundlichkeit von Herrn Geheimrat Vorländer verdanken wir nun zwei Substanzen, die nach seinen Angaben mehr als zwei kristallin-flüssige Phasen enthalten, nämlich den Phenylbenzalaminozimtsäureäthylester und den Terephthalbisaminozimtsäureäthylester. Es wird sich zeigen, daß die bei diesen Substanzen gefundenen Röntgenbilder der am tiefsten temperierten kristallin-flüssigen Phase ein neuartiges Bild ergeben, das darum zu einer neuen Deutung und demgemäß zur Annahme einer von dem Friedelschen Bilde abweichenden Struktur zwingt.

Unsere Versuchsapparatur bestand im wesentlichen aus einem Messinghohlzylinder, der auf der einen Seite durch das mit einem Asbestpfropf und Wasserglas eingekittete Thermolement und auf der anderen Seite durch eine drehbare Stahlachse verschlossen wurde. In die 10 mm starke Stahlachse war ein Kupferdraht hart eingelötet, auf welchem das zu untersuchende Präparat angekittet wurde. Der Messinghohlzylinder, der im folgenden kurz als »die Kamera« bezeichnet werden soll, war in der Mitte an zwei um 180° auseinanderliegenden Seiten aufgeschnitten. Auf der einen Seite war diese aufgeschnittene Stelle wieder durch eine 15 mm lange und etwa 0,8 mm breite Bleischlitzblende verschlossen, während auf der gegenüberliegenden Seite ein genügend großer und mit dünnstem Cellophanhäutchen verschlossener Ausschnitt den Austritt der abgebeugten Strahlen bis zu einem $\vartheta = 25^\circ$ gestattete. Um die Kamera war auf eine Asbestschicht eine Heizwicklung angebracht, die es gestattete, Temperaturen bis zu etwa 250° in der Kamera zu erzeugen, die mit dem dicht neben dem Präparat stehenden Thermolement gemessen werden konnten. Die Temperatur des Thermolements bzw. die von diesem abgegebene Spannung wurde mit einem selbstregistrierenden Meßinstrument gemessen. Das Instrument registriert auf einem ablaufenden Papierband alle 12 Sekunden die Temperatur, so daß wir auch bei nicht dauernder Beobachtung des Meßinstruments an der aufgezeichneten geraden Linie erkennen konnten, daß wir während der ganzen Aufnahme, die in manchen Fällen 10 Stunden dauerte, von der beabsichtigten Temperatur nicht (oder wenigstens nur um $1-2^\circ$)

abgewichen waren. Wir sind deswegen sicher, daß wir auf keinen Fall versehentlich andere Phasen aufgenommen haben als die, die eben untersucht werden sollten.

Die Kamera stand mit einem geeigneten Halter auf einer optischen Bank. Hinter der Kamera stand die Kassette, die den Aufnahme-film enthielt. Die Entfernung Film bis Präparat war beliebig einzu-stellen und betrug 88 mm oder 47 mm. Diese Entfernungen wurden so-wohl durch direkte Messung als auch durch Aufnahmen mit *KJ* genau festgelegt. Zwischen Kamera und Röntgenröhre befand sich eine 2. Blei-schlitzblende derselben Art wie oben angegeben. Die Entfernung der beiden Schlitzblenden voneinander betrug stets 68 mm. Als Röhre diente eine Müller-Röhre mit *Cu*-Antikathode, deren Röntgenlicht, wenn nichts anderes angegeben ist, stets ungefiltert benutzt wurde. Die Röhrenspannung betrug etwa 54 kV, der Strom 20 mA. Die Entfernung Antikathode bis Präparat betrug etwa 110 mm.

Die Präparate werden in verschiedener Anordnung aufgenommen. Entweder schmolzen wir die Substanz auf ein sehr dünnes Deckgläschen einseitig auf. Dieses Deckgläschen wurde auf der Achse zentriert und orientiert und stand dann genau vor der Schlitzblende der Kamera. Durch die Ausdehnung der Kamera bei der Erhitzung wurde aber bei manchen Aufnahmen die Orientierung verschlechtert, so daß die abge-beugten Linien teilweise nur auf der einen Seite des Durchstoßpunktes erschienen, während die Substanz nach der anderen Seite nicht zur Reflexion kam.

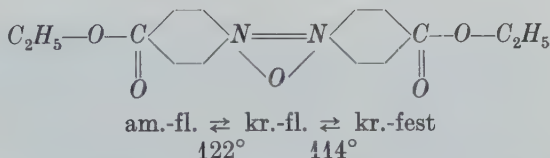
Einige Aufnahmen wurden auch statt auf Glas auf Glimmerplätt-chen gemacht, wobei die Substanz die erwähnte Struktur der gouttes à gradins annimmt. Die Glas- bzw. Glimmerblättchen wurden während der Aufnahmen um einen Winkel von etwa 30° derart geschwenkt, daß bei Mittelstellung die Ebene des Plättchens in der Ebene des schlit-zförmigen Strahles stand.

Die dritte Methode erforderte zwar lange Belichtungszeiten, erwies sich aber doch als die beste, weil man mit ihr bestimmt alle möglichen Interferenzen zur Reflexion bringt. Nach dieser Methode wurde ein etwa 1 mm starkes Bleiplättchen mit einem Loch von 1 mm Durch-messer versehen. In dieses Loch wurde die Substanz hereingebracht und hielt sich darin auch in geschmolzenem Zustande durch die Kapillar-kraft. Blei wurde deshalb gewählt, weil bei Versuchen mit Glas allzuviel Streustrahlung das Bild verschlechterte und übermäßig schwärzte. Das Loch wurde senkrecht durchstrahlt und die Schlitzblende durch einen darüber gehängten senkrechten Schlitz so weit abgeblendet, daß

nur ein schmaler etwa quadratisch begrenzter Strahl die Substanz durchsetzte.

Wir haben nun, ehe wir die beiden genannten Substanzen vornahmen, erst einige andere Substanzen mit der beschriebenen Apparatur untersucht. Dies geschah teils deswegen, um sicher zu gehen, daß wir mit unserer Apparatur dieselben Ergebnisse erzielen konnten, wie die Herren Friedel mit der ihren, teils auch, nachdem wir diese Sicherheit erlangt hatten, um einige Substanzen auf ihren smektischen oder nematischen Zustand zu prüfen.

I. Azoxybenzoesäureäthylester.



Dies ist die Substanz, die auch die Herren Friedel verwendet hatten. Wir konnten deren Ergebnisse vollauf bestätigen. Die Substanz wurde auf der Glasunterlage nach der Schwenkmethode bei einer Temperatur von 148° aufgenommen. Wir erhielten Interferenzstreifen in erster und

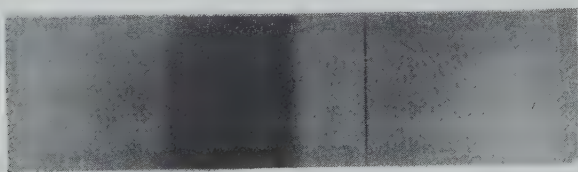


Fig. 1.

zweiter Ordnung, die einem Ebenenabstand von $20,25 \text{ \AA}$ entsprachen, nebst den Linien, die der K_β -Strahlung zugehörten (Fig. 1). Einen äußeren Halo, der dem Querabstand der Molekeln entsprach, konnten wir allerdings nicht erkennen.

Bei Wiederholung der Aufnahme nach der Bleiloch-Methode, fanden wir nur die erste Ordnung wieder, jedoch jetzt auch eine Andeutung eines schwachen Halos, der dem Abstand $d_{\text{Bragg}} = 4,5 \text{ \AA}$, also dem ungefähren Querabstand der Molekel entsprach und anzeigt, daß in der Querrichtung statistische Unordnung herrscht.

Wie aus den Atomdurchmessern ($C_{\text{arom.}} = 1,45 \text{ \AA}$, $C_{\text{aliph.}} = 1,55 \text{ \AA}$, $O = 1,5 \text{ \AA}$, $N = 1 \text{ \AA}$ und $H = 1 \text{ \AA}$) errechnete Länge ergibt sich zu

20,2 Å in sehr guter Übereinstimmung mit unserer sowohl, als auch mit der Friedelschen Beobachtung.

Das Röntgenbild des festen Zustandes zeigte mehrere Interferenzstreifen in 1. und höherer Ordnung, die zu einem $d_{\text{Bragg}} = 16,3 \text{ Å}$ gehörten, woraus geschlossen werden muß, daß im Kristall die Molekeln nicht mehr senkrecht auf dieser Netzebene stehen können, sondern schräg liegen müssen.

In der amorphen Phase, oberhalb 122° , verschwinden die scharfen Ringe der smektischen Phase. An deren Stelle ist jetzt (s. Fig. 2) ein schmaler Halo getreten, dessen Maximum einem nach der Bragg'schen

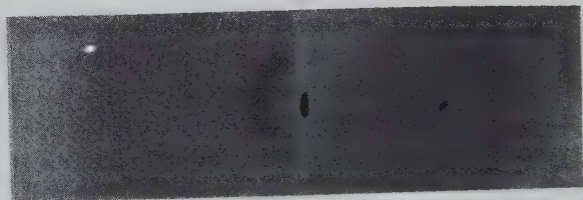


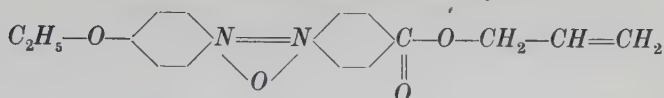
Fig. 2.

Formel berechneten Interferenzabstand von etwa $20,3 \text{ Å}$ entspricht. — Einen solchen Halo haben Stewart und Mitarbeiter¹⁾ bei amorphen Flüssigkeiten langgestreckter Molekeln auch erhalten²⁾.

1) Stewart u. Morrow, *Physic. Rev.* **30**, 232. 1927. Stewart u. Skinner, *Physic. Rev.* **31**, 1. 1928.

2) Während wir mit dem Azoxybenzoesäureäthylester die Friedelschen Röntgenogramme gut wiederholen konnten (— und mit anderen Substanzen gleiche Ergebnisse erzielten —), haben wir einen gleichen Erfolg wie Friedel mit einer anderen Substanz nicht gehabt. Es handelt sich um das Na-Oleat, das nach Friedels Angabe avec un peu de l'eau angefeuchtet werden soll. Wir erhielten hier meistens deutlich kristalline Ringe, was uns nicht verwunderte, da das Wasser relativ schnell verdunstete und dann Auskristallisation der Substanz erfolgte. Schützten wir aber die Mischung gegen das Verdunsten durch sehr dünne Al-Blättchen (von 0,006 mm Stärke), die eine besonders hierfür angefertigte Kapsel abschlossen, so erhielten wir nur amorphe Ringe, keine Andeutung von Reflexen, die den Friedelschen Ebenen entsprechen. Wir vermögen, da wir nicht genügende Angaben über die experimentellen Einzelheiten bei den Herren M. de Broglie und E. Friedel vorgefunden, keine Erklärung über die Abweichung unserer Ergebnisse zu geben. Denkbar ist vielleicht, daß wir doch zu viel Wasser genommen hatten.

II. Phenetolazoxybenzoesäureallylester.



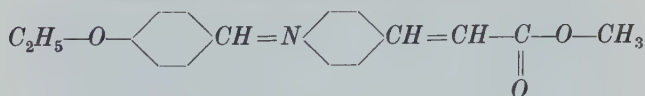
am.-fl. \rightleftharpoons kr.-fl. I \rightleftharpoons kr.-fl. II \rightleftharpoons kr.-fest
 95° 77° 66°

Diese Substanz hat also zwei kristallin-flüssige Phasen. Fußend auf den Anschauungen von Herrn Friedel, haben wir die niedertemperierte als smektisch, die höher temperierte als nematisch bezeichnet¹⁾. Die Röntgenogramme entsprachen den Erwartungen. Die niedertemperierte Phase, auf dem Glasstreifen nach der Schwenkmethode bei 72° aufgenommen, ergab scharfe Interferenzlinien in 1. Ordnung, die zu einem $d_{\text{Bragg}} = 20,14 \text{ \AA}$ führten. Die errechnete Länge ist $21,1 \text{ \AA}$, die Übereinstimmung nach dem Friedelschen Bilde ist also auch hier gut. — Ein Halo war nicht erkennbar.

Die höher temperierte Phase, analog bei 82° aufgenommen, zeigt keine scharfen Interferenzstreifen, sondern nur den äußeren Halo. — Im Bleiloch zeigt sich auch hier ein innerer Halo, einem d_{Bragg} von $20,8 \text{ \AA}$ entsprechend.

Die im festen Zustand gefundenen engen Debye-Scherrer-Ringe, die zu einem d von $15,85 \text{ \AA}$ führen, zwingen auch hier zu der Annahme einer Schräglage der Molekeln im Kristall²⁾.

III. Paraethoxybenzalaminozimtsäuremethylester.



am.-fl. \rightleftharpoons kr.-fl. I \rightleftharpoons kr.-fl. II \rightleftharpoons kr.-fest
 186°—187° 155°—160° 130°

Es wurde nur eine Aufnahme in kristallin-flüssigem Zustand II bei 140° gemacht, da es uns bei dieser Substanz gelegentlich einer anderen Untersuchung nur darauf ankam, nachzusehen, ob die Friedelschen Ebenen vorhanden sind. Es traten scharfe Linien in erster und zweiter Ordnung (K_α und K_β) auf mit einem d von $21,2 \text{ \AA}$ im Mittel beider Ordnungen. Halos sind nicht erkennbar. Da die berechnete Molekül-

1) Siehe hierzu die Diskussion auf S. 328ff. des Sonderheftes.

2) Diese Substanz ist von uns bereits bezüglich ihres Verhaltens im Magnetfelde (Sonderheft S. 134ff.) und auch im elektrischen Felde (Z. Physik 73. 419. 1934) untersucht worden.

länge sich ungefähr zu 22,5 Å ergibt, kann also auch hier von guter Übereinstimmung des gefundenen Bildes mit den Friedelschen Vorstellungen gesprochen werden.

IV. Phenylbenzalaminozimtsäureäthylester.



am.-fl. \rightleftharpoons kr.-fl. I \rightleftharpoons kr.-fl. II \rightleftharpoons kr.-fl. III \rightleftharpoons kr.-fl. IV \rightleftharpoons kr.-fest
 223° 214° 205° 182° 145°

a) Kristallin-fest. Schwenkaufnahmen auf Glasstreifen zeigen eine Reihe von scharfen Linien. Die dem Durchstoßpunkt am nächsten liegenden führen in 1., 2. und 3. Ordnung zu einem $d = 20,83$ Å. Die weiter außen liegenden Linien sind unscharf und nicht gut zu vermessen.

Die weiteren Aufnahmen sowohl der festen wie der kristallin-flüssigen Phasen wurden im Bleiloch ausgeführt, wobei sich gute Bilder erzielen ließen. Es wurden zwei Aufnahmen der kristallin-festen feingepulverten Substanz im Bleiloch gemacht, eine im Abstand von 88 mm Substanzfilm, auf der die innen liegenden Ringe gut vermessen werden konnten, und eine im Abstand von 47 mm Präparatfilm, auf dem die außen liegenden Ringe vermessen wurden. Es erschien ein innerer Ring mit einem $d =$

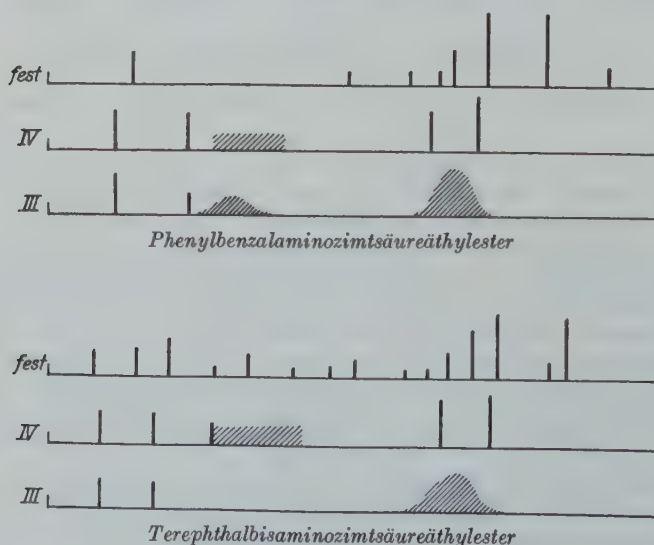


Fig. 3.

20,83 Å, die 2. Ordnung nicht mehr erkennbar, weiterhin eine ganze Reihe von scharfen, größtenteils jedoch sehr schwachen Debye-Scherrer-Ringen, von denen die stärksten Netzebenenabstände von 6,1 Å,

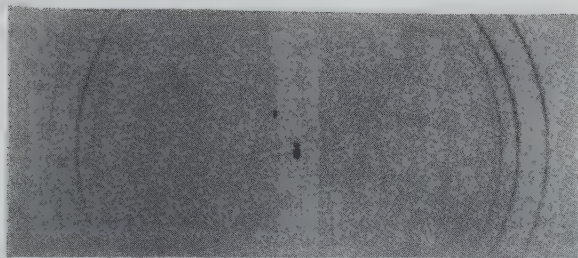


Fig. 4.

4,93 Å, 4,68 Å, 4,3 Å, 4,08 Å und 3,09 Å entsprachen, alle bezogen auf die $Cu-K_{\alpha}$ -Linie (vgl. hierzu die graphische Fig. 3, auf der die Linien schematisch dem Abstand nach eingezeichnet sind, wobei die Höhe ungefähr den Intensitäten entsprechen soll) (Fig. 4).

b) Kristallin-flüssig IV. Die Aufnahme wurden nur im Bleiloch gemacht. Auf zwei Aufnahmen in 88 bzw. 47 mm Entfernung erscheinen innen liegende Ringe mit $d = 24,2$ Å in 1. und 2. Ordnung, ferner ein breiter gleichförmig, jedoch nur sehr wenig angedeuteter Ringstreifen,



Fig. 5.

den wir deswegen nicht als Halo bezeichnen wollen, weil er beiderseits scharf begrenzt ist und kein erkennbares Maximum der Schwärzung aufweist. Er erstreckt sich von einem $d_{\text{Bragg}} = 11,1$ Å bis $d = 7,3$ Å. Weiterhin treten mehrere scharfe Ringe auf, und zwar mit einem $d =$

5,1 Å, $d = 4,62$ Å, $d = 4,42$ Å und $d = 2,58$ Å (dieser ist nur auf dem Original mit Mühe zu erkennen). Ein weiterer noch vorhandener Ring scheint der β -Ring des stärksten vorhandenen ($d = 4,42$ Å) zu sein, da sein mit K_β berechnetes d sich gleichfalls zu 4,42 Å ergibt. Außerdem ist noch ein dem eben genannten ähnlicher Ringstreifen vorhanden, der nach außen bei $d = 3,25$ Å ziemlich scharf abbricht (Fig. 5).

c) Kristallin-flüssig III. Aufnahmen nur im Bleiloch. Es zeigt sich ein innen liegender kristalliner Ring mit $d = 24,5$ Å, die 2. Ord-



Fig. 6.

nung nur äußerst schwach angedeutet. Ferner jedoch ein außen liegender Halo von guter Intensität, dessen Maximum auf ein d_{Bragg} von etwa 4,7 Å führt (Fig. 6).

In der kristallin-flüssigen Phase II und I und erst recht in der amorph-flüssigen konnten wir keine Aufnahmen mit unserer Apparatur machen. Erstens destilliert bzw. sublimiert die Substanz in kurzer Zeit gegen das kühl bleibende Cellophan-Fenster und andererseits tritt starke Zersetzung und Bräunung ein. Zudem sind auch bei dieser Substanz die Temperaturgebiete der kristallin-flüssigen Phasen I und II so klein (je 9°), daß es bei der hohen Temperatur schwierig fällt, sie konstant zu halten und mit Sicherheit in der zu untersuchenden Phase zu bleiben.

Die Aufnahmen dieser Substanz zeigen nun etwas Neues und bedürfen einer eingehenden Diskussion.

Zunächst ist das Bild der Aufnahme bei 188°, also im Gebiet der von Vorländer mit III bezeichneten Phase, ganz ähnlich denen, die Friedel und wir bisher bei den »smektischen« Substanzen erhalten haben. Scharfe, am Durchstoßpunkt liegende Ringe, die zu einem Ebenenabstand von 24,5 Å führen, sowie ein äußerer Halo mit einem d_{Bragg} von 4,7 Å. Der Ebenenabstand der Ringe entspricht gut der aus

dem Atomdurchmesser zu errechnenden Länge des Moleküls von $23,6 \text{ \AA}$ und der Halo verlangt die statistische Unordnung der Molekeln in den zur Längslage senkrechten Richtungen.

Die Aufnahme der kristallin-festen Substanz (bei Zimmertemperatur) gibt ein gewöhnliches Debye-Scherrer-Diagramm mit zahlreichen Ringen (und keinem Halo).

Zwischen die feste Phase aber und die kristallin-flüssige III schiebt sich die von Vorländer mit IV bezeichnete (zwischen 145° und 182° existent). Dieser Phase kommt ein von den beiden benachbarten Phasen verschiedenes Röntgenbild zu.

Zwar tauchen wieder die enger um den Durchstoßpunkt liegenden scharfen Ringe auf, die Ebenen mit dem Abstand von $24,2 \text{ \AA}$ entsprechen, außerdem aber noch mehrere scharfe Debye-Scherrer-Ringe, die in der Nähe der Stelle liegen, wo bei Phase III der geschilderte Halo lag.

Daß diese Ringe noch Gebieten mit dreidimensionaler Ordnung angehören, ist unmöglich. Einmal ist mit der Aufnahmetemperatur ($T = 160^\circ$) sicher die optisch leicht konstatierbare Phasengrenze überschritten, ferner beweist die geringe Zahl der Linien gegenüber dem Bild des festen Zustandes (4 gegen 19) das gleiche.

Schließlich ist an der veränderten Lage der scharfen Linien dieser Phase gegenüber den Linien der festen Phase zu sehen, daß eine strukturelle Änderung vor sich gegangen ist. Dies ist auf der schematischen Figur gut zu erkennen.

Diese Linienverschiebung beweist außerdem, daß man es mit einer einheitlichen Substanz zu tun hat. Denn sollten etwa zwei Substanzen vorhanden sein, von denen die eine noch feste Kriställchen bei einer Temperatur besitzt, bei der die andere schon kristallin-flüssig ist, so müßten in den Bildern der festen Phase und der kristallin-flüssigen Phase IV ein Teil der Linien an gleicher Stelle liegen. Das Gegenteil davon wird aber gefunden. Die starken Linien von IV liegen an ganz anderen Stellen, als die starken (und auch die schwachen) Linien der festen Phase.

Der Zustand also in dem Temperaturgebiet, in dem die Aufnahme erfolgt ist, erweist sich auch röntgenographisch als diskrete Phase, unterscheidbar von der kristallin-festen und der Phase III. Letztere aber weist — röntgenographisch — die Merkmale des von Friedel als »smektisch« bezeichneten Zustandes auf.

Für das Auftreten scharfer Ringe, außer denen, die den großen Ebenenabständen entsprechen, läßt die Friedelsche Anschauung keinen Grund zu. — Daß diese Ringe nicht als höhere Ordnungen der inneren

gedeutet werden können, geht aus den Zahlenverhältnissen hervor. Übrigens müßte man auch die Frage stellen, warum diese höheren Ordnungen nicht in der Phase III auftreten.

Wir glauben, daß nichts anderes übrigbleibt, als die Annahme von reflektierenden Ebenen, die mit den Friedelschen (großen Abstand habenden) Winkel bilden. Das würde ein Rückgriff auf die Alexander-Herrmannsche Theorie sein, denn dann herrscht innerhalb der Friedelschen Ebenen Ordnung. Wenn wir, wie Friedel, annehmen, daß die Molekeln senkrecht in den Friedelschen Ebenen stehen, dann stehen hier auch diese neuen »Ebenen« senkrecht auf jenen.

Das Gebilde ist dann also so zu denken, daß seine Ausdehnung in der a - und b -Richtung, die wir senkrecht zur c -Richtung, d. h. der langen Molekelachse, wählen, eine große Anzahl von Elementarkörperkanten beträgt, daß es dagegen in der c -Richtung nur eine Kantenlänge dick ist.

Es ist vielleicht am besten als ein »räumliches« (d. h. nicht »ebenes«) Kreuzgitter zu bezeichnen.

Daß ein solches Gebilde sehr wohl Debye-Scherrer-Ringe ergeben kann, geht aus der folgenden Betrachtung hervor:

Die Interferenzbedingungen für ein Kreuzgitter lauten bekanntlich:

$$\begin{aligned} a \cdot (\cos \alpha - \cos \alpha_0) &= h_1 \lambda \\ b \cdot (\cos \beta - \cos \beta_0) &= h_2 \lambda. \end{aligned}$$

Bei einem Ebenen-Kreuzgitter tritt keine weitere Bedingung hinzu.

In unserem Fall können wir aber die senkrecht zur Kreuzgitterebene stehenden Molekeln als Gitterelemente approximieren, die lang sind gegen die Wellenlänge und auf denen das Streuvermögen gleichmäßig verteilt ist. Dann kommt zu den obigen Bedingungen die dritte hinzu:

$$c \cdot (\cos \gamma - \cos \gamma_0) = 0^1).$$

Es sind also dann die Interferenzen zu erwarten, bei denen $h_3 = 0$ ist. Demgemäß sprechen wir die gefundenen Ringe als die Interferenzen $hk0$ an.

1) Dies folgt aus der Berechnung für die Amplitude des gestreuten Strahles:

$$\mathfrak{A} = \int_{-L}^{+L} \psi e^{-\frac{2\pi i}{\lambda} \cdot z (\cos \gamma - \cos \gamma_0)} dz,$$

wo also das Streuvermögen längs der z -Richtung zwischen $-L$ und $+L$ gleichmäßig verteilt gedacht ist. — Wir verdanken diesen Hinweis Herrn Professor v. Laue. Wir selbst hatten die gefundenen Interferenzen uns mit der Bragg'schen Vorstellung von reflektierenden Ebenen elementar, wenn auch nicht exakt, plausibel gemacht.

Es scheint uns also die Möglichkeit erwiesen, daß ein solches zwei-dimensionales Gitter derartige scharfe Reflexe hervorbringen kann, sofern nur die »Dicke« des Gitters hinreicht.

Der stärkste Reflex, mit $4,42 \text{ \AA}$, entspricht durchaus einer Dimension, wie sie als Querdurchmesser solcher Molekeln immer gefunden ist.

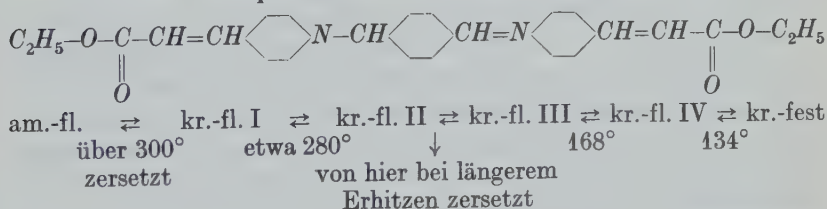
Der Versuch zur Bildung einer quadratischen Form mit Hilfe des stärksten und nächststärksten Reflexes hat wenig Sinn, da sie uns bei Erklärungsversuchen für die breiten, verwaschenen Ringe kaum helfen würde.

Auch die Zuhilfenahme des Bildes vom kristallin-festen Zustand ist bedenklich. Zwar entsprechen dem starken Reflex mit $4,42 \text{ \AA}$ und dem nächsten, viel schwächeren mit $4,62 \text{ \AA}$ zwei Reflexe des festen Zustandes mit $4,3 \text{ \AA}$ und $4,68 \text{ \AA}$, die wohl auch den Querdimensionen des Moleküls zuzuordnen sind.

Man kann aber keineswegs behaupten, daß die kristallin-flüssigen Schichten der Phase IV dieselbe Struktur haben müßten, wie eine Schicht parallel zu (001) des festen Kristalls von der Dicke einer *c*-Kante. Denn die Röntgenbilder weisen bereits mindestens eine Veränderung auf. Während nämlich (s. o.) die aus den engen Ringen von IV errechneten Ebenenabstände von $24,2 \text{ \AA}$ wegen ihrer guten Übereinstimmung mit der errechneten Länge von $23,6 \text{ \AA}$ zu der Anschauung zwingen, daß hier die Molekeln senkrecht zu den Ebenen stehen, verlangt die für den festen Zustand gefundene Identitätsperiode von $20,83 \text{ \AA}$ eine Schräglage der Molekeln zu (001).

Bevor wir noch weitere Überlegungen vornehmen, beschreiben wir unsere Befunde bei der letzten Substanz, deren Linien bereits in die schematische Figur 3 mit aufgenommen sind.

V. Terephthalbisaminozimtsäureäthylester.



a) Kristallin-fest: Bleiloch. Gepulverte Substanz. Es treten eine große Zahl von Debye-Scherrer-Ringen (etwa 23) auf, die innersten führen zu einem $d = 39 \text{ \AA}$ in erster, zweiter und dritter Ordnung. Die drei intensivsten äußeren Ringe entsprechen Netzebenenabständen von $d = 4,48 \text{ \AA}$, $d = 4,36 \text{ \AA}$ und $d = 3,85 \text{ \AA}$.

b) 143° Kristallin-flüssig IV: Bleiloch. Wenige Debye-Scherrer-Ringe. Innen $d = 32,8 \text{ \AA}$ in erster und zweiter, ganz schwach in dritter Ordnung. Verwaschener, gleichmäßig geschwärtzter Ring von $d = 10,9 \text{ \AA}$ — $d = 7,3 \text{ \AA}$ nach beiden Seiten scharf abgegrenzt, aber sehr schwach. Die innere Abgrenzung fällt zusammen mit der 3. Ordnung des innersten scharfen Ringes.

Nach außen hin folgen noch 3 scharfe Ringe mit $d = 5,23 \text{ \AA}$, $d = 4,51 \text{ \AA}$ und $d = 4,31 \text{ \AA}$. Der letzte ist der intensivste und ein vierter scheint die β -Linie dieses intensivsten zu sein, denn mit K_β berechnet führt er zu einem $d = 4,31 \text{ \AA}$, mit K_α berechnet würde er ein $d = 4,82 \text{ \AA}$ haben. Weitere Ringe treten nicht auf!

c) 189° Kristallin-flüssig III. Jetzt ist das Bild verändert. Die inneren Interferenzen sind dieselben geblieben, $d = 32,8^\circ$ in 1. und 2. Ordnung. Weiter keine kristallinen Interferenzen, aber ein Halo mit dem Maximum bei $d = 4,6 \text{ \AA}$.

Die Ergebnisse sind also denen des Phenylbenzalaminozimtsäure-äthylester sehr ähnlich. Die Molekeln stehen senkrecht in den Ebenen beider kristallin-flüssigen Phasen IV und III, was aus der Übereinstimmung der errechneten Molekellänge ($33,3 \text{ \AA}$) mit dem gefundenen Ebenenabstände ($32,8 \text{ \AA}$) hervorgeht.

Eine Abweichung gegenüber dem Phenylbenzalaminozimtsäure-äthylester besteht jedoch darin, daß sich in der festen Substanz ein größerer Identitätsabstand ergibt, nämlich 39 \AA .

Hieraus folgt notwendig, daß hier die Molekeln zu schräg liegenden Doppelmolekeln zusammengetreten sind.

Auch hier konnten wir die Untersuchung nicht bis in das Gebiet der Vorländerischen Phasen II und I fortsetzen. Denn oberhalb einer gewissen Temperatur zersetzt sich die Substanz während der Zeiten, die mit unserer Apparatur zur Erzielung einer Röntgenaufnahme notwendig war.

Obwohl nun, wie wir uns bewußt sind, unsere Untersuchung bezüglich der beiden letzten, vielphasigen Substanzen unvollständig ist, da wir bei beiden das Bild der Phasen II, I und amorph nicht gewonnen haben, lassen sich aus den bislang erzielten Resultaten doch gewisse Schlüsse ziehen¹⁾.

1) Weshalb wir die hochtemperierten kristallin-flüssigen und die amorphen Phasen nicht untersucht haben, ist im Text gesagt. Es ist wohl nicht unmöglich, auch von diesen Zuständen die Röntgenbilder zu gewinnen, doch bedarf dies einer anderen, komplizierteren Apparatur als die unsere schon war. Die Zeit zum Aufbau einer solchen stand uns leider nicht zur Verfügung, da das dem einen von uns gewährte Notgemeinschaftsstipendium abgelaufen ist.

Wir konnten, um es ganz kurz zu fassen, bei allen hier untersuchten Substanzen (außer dem *Na-Oleat*), bei bestimmten Temperaturen diejenigen Röntgenbilder erzielen, die den von G. und E. Friedel mit Azoxybenzoesäureäthylester gewonnenen ähnlich sind. Bei den beiden Substanzen aber, die nach Vorländer mehr als zwei kristallin-flüssige Phasen aufweisen, schiebt sich zwischen das Bild der festen Phasen und derjenigen, die das Friedelsche »smektische« Bild ergibt, ein neuartiges Röntgenbild. Die scharfen dort auftretenden Interferenzen zeigen eine weitere Ordnung an, und die nach der Braggschen Formel gefundenen Interferenzabstände lassen auf Ebenen schließen, die senkrecht zu den Friedelschen Ebenen stehen. Es sind nach unserer Deutung die Reflexe der Ebenen ($h, k, 0$)¹⁾.

Wenn dies richtig ist, so hat man sich von dem Übergang dieser beiden Substanzen aus dem festen in den amorphen Zustand folgendes Bild zu machen. Beim Überschreiten des untersten Umwandlungspunktes zerteilt sich die Substanz in Stücke, die auf zwei gegenüberliegenden Seiten begrenzt sind von zwei aufeinander folgenden Flächen $(001)_{\text{fest}}$. Hierbei geht mindestens die strukturelle Änderung vor sich, daß sich die Molekeln, die im festen Körper eine Schräglage zu (001) hatten, aufrichten. Die Lage der Molekeln läßt sich aber durch ein Kreuzgitter, über dessen Entstehung aus dem festen Kristall nichts gesagt werden kann, ausdrücken. Dies ist die Anordnung in der Phase IV.

Bei dem nächsten Phasensprung geben die Molekeln die kreuzgittermäßige Anordnung auf, von nun ab herrscht innerhalb der Ebenen Unordnung, was der an der Stelle der großen scharfen Ringe liegende Halo beweist. Erst jetzt ist die Struktur erreicht, die Friedel für die »smektischen« Phasen postuliert.

Was nun weiter geschieht, können wir auf Grund eigener Röntgenogramme nicht angeben. Zu vermuten ist z. B. nach Analogie mit dem Phenetolazoxybenzoesäureäthylester (Substanz II), daß in den nächst höheren Phasen, wo nun auch die engen Ringe im Röntgenogramm verschwinden müßten, die Schichtung in Ebenen aufgegeben wird und nichts weiter übrigbleibt als die Parallellage. Allerdings wäre im Rahmen dieser Vorstellung nur Raum für noch eine Phase, nicht mehr zwei. Das Röntgenogramm müßte wohl auch hier bei der Kritik der Realität der Vorländerschen Phasen II und I den Ausschlag geben. Einstweilen hat es das nur zugunsten der Phase IV getan.

1) Es ist uns bewußt, daß hier der Ausdruck »Ebene« sowohl, wie die Benutzung der Millerschen Indizes in übertragenem Sinne erfolgt.

Was sich nun auch später hier noch ergeben mag, so scheint uns doch aus unserem Befunde hervorzugehen, daß hier Beispiele für die Alexander-Herrmannsche Strukturhypothese bei kristallinen Flüssigkeiten gefunden sind.

Zugleich aber wird die Richtigkeit der Anschauungen Vorländers bewiesen bzw. bezüglich anderer, hier nicht untersuchter Substanzen gestützt, daß nämlich sehr wohl kristalline Flüssigkeiten mit mehr als zwei Phasen existieren.

Demnach würde es notwendig sein, den Begriff »smektisch« so zu erweitern, daß man zu unterscheiden hat zwischen »smektischen« Ebenen mit Kreuzgitterordnung und »smektischen« Ebenen mit statistischer Unordnung (bisherige Friedelsche Definition).

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sind wir für ein dem einen von uns gegebenes Forschungsstipendium zu Dank verpflichtet.

Ganz besonders danken wir Herrn Geheimrat Prof. Dr. Vorländer für die Überlassung der kristallinflüssigen Substanzen.

Techn. Hochschule, Berlin. Institut für Physikalische Chemie
und Elektrochemie.

Eingegangen am 11. November 1931.

Über Vizinalflächen und Vizinalkanten der Kristalle.

Von

Georg Kalb in Köln.

(Mit 11 Textfiguren.)

Wir haben uns in den letzten Jahren mit den Vizinalerscheinungen vieler natürlicher Kristallarten beschäftigt und in einer Anzahl kleinerer Arbeiten auf die uns zunächst wichtig erscheinenden morphologischen Eigenschaften der Vizinalbildungen hingewiesen. Wir glauben nun im folgenden einige Leitsätze über die Morphologie der Vizinalerscheinungen geben zu können, die für unsere weiteren Untersuchungen richtunggebend sein sollen.

Leitsätze über die Morphologie der Vizinalerscheinungen.

1. An der Kristalloberfläche werden im allgemeinen die Flächenlagen mit einfachen rationalen Indizes (Grundflächen) durch Flächenlagen mit komplexen rationalen Indizes (Vizinalflächen) als Wachstumsflächen vertreten.
2. Die Vizinalflächen können sich im besonderen bei kleinen Kristallflächen den Grundflächen so weit nähern, daß wir praktisch sagen können, die Grundflächen seien als Wachstumsflächen ausgebildet.
3. Im allgemeinen wird jede Grundfläche durch drei oder mehr Vizinalflächen vertreten, die erhabene Vizinalpyramiden bilden.
4. Wir bezeichnen die Schnittkanten der Vizinalflächen (V = Vizinalfläche) einer Grundfläche untereinander als Grate (s = Seitenkante der Pyramide). Die Schnittkanten der Vizinalflächen einer Grundfläche mit den Vizinalflächen anderer Grundflächen nennen wir die Vizinalkanten des Kristalles (g = Grundkante der Pyramide), weil sie im allgemeinen Kantenrichtungen mit einfachen rationalen Indizes nahekomen.
5. Die Vizinalpyramiden streben den Symmetriegrad der Grundfläche an. Daraus folgt, daß uns die Vizinalpyramiden über die Symmetrie der Grenzformen Aufschluß geben können.

6. Die Lage gleichartiger Vizinalflächen (d. h. von Vizinalflächen, die gleichwertigen Kantenrichtungen des Kristalles nahekommen) zur Grundfläche ist schwankend in Abhängigkeit von den äußeren Bildungsbedingungen nicht nur bei verschiedenen Kristallen, sondern bei demselben Kristall, soweit er mehrere gleichartige Grundflächen aufweist, so daß es im allgemeinen keinen Sinn hat, den Vizinalflächen Indizes zu geben.
7. Die Gestalt der Vizinalpyramiden einer bestimmten Grundfläche kann bei verschiedenen Vorkommen einer Kristallart ziemlich konstant sein, so daß sie als Charakteristikum dieser Grundfläche anzusehen ist.
8. Die Gestalt der Vizinalpyramiden einer bestimmten Grundfläche kann aber auch in Abhängigkeit von der Tracht der Kristallart sehr verschieden sein.
9. Die Lage der Vizinalflächen entspricht den Hauptentwicklungszonen einer Kristallart, so daß uns die Vizinalflächen über die Formenentwicklung einer Kristallart Anhaltspunkte geben können.

Schuster war der Meinung, daß die Vizinalflächen in Zonen mit einfachen Indizes, d. h. in Grundzonen lägen. Dagegen behaupten wir, daß die Vizinalflächen verschiedener Grundflächen sich in Kanten schneiden, die Kantenrichtungen mit einfachen Indizes nahekommen, so daß an der Kristalloberfläche die Grundkanten mit einfachen Indizes durch Vizinalkanten vertreten werden, so wie die Grundflächen mit einfachen Indizes durch Vizinalflächen vertreten sind. Wir wollen nun diesen Satz über die Vizinalkanten am Beispiel des Natrolith zu beweisen versuchen.

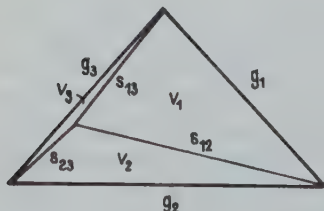


Fig. 1.



Fig. 2.

Fig. 1. (111)-Fläche des Natrolith (Puy de Marman) mit Signatur der Vizinalerscheinungen.

Fig. 2. (111)-Fläche des Natrolith (Puy de Marman) mit asymmetrischer dreiseitiger Vizinalpyramide in idealer Darstellung.

Wir haben in früheren Arbeiten (Lit. 1 u. 2) nachgewiesen, daß die (111)-Flächen des Natrolith von verschiedenen Vorkommen durch drei Vizinalflächen vertreten werden, die eine asymmetrische dreiseitige Vizinalpyramide bilden. Von den drei Vizinalflächen (v) liegt stets v_1 der Grundfläche (111) näher als v_2 , die der Grundfläche wieder näher kommt als v_3 (Fig. 1). Für ein bestimmtes Vorkommen ist das Lageverhältnis der drei Vizinalflächen zur Grundfläche

Tabelle I.

Kantenwinkel auf den (111)-Flächen des Natrolith

vom Puy de Marman, Auvergne.

	(111)	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	($\bar{1}\bar{1}1$)	($\bar{1}1\bar{1}$)
$g_1 : g_2$	47° 25'	47° 35'	47° 10'	48° 15'
$g_2 : g_3$	49 25	48 40	49	48 35
$g_3 : g_1$	83 5	83 45	83 50	83 10
$s_{12} : s_{13}$	66 20	67 20	66 10	65 5
$s_{12} : s_{23}$	123 5	123 10	124 10	125 40
$s_{13} : s_{23}$	170 35	169 30	169 40	169 15
$g_3 : s_{23}$	5 25	5 40	5 35	6
$g_3 : s_{13}$	4	4 50	4 45	4 45
$g_2 : s_{12}$	12 55	13 50	12 50	11 45

von Salesel in Böhmen.

	47° 45'	47° 50'	47° 30'	47° 55'
$g_1 : g_2$	48 55	48 55	49	48 30
$g_2 : g_3$	83 20	83 15	83 30	83 35
$g_3 : g_1$	55 5	53 50	54	54 10
$s_{12} : s_{13}$	151 25	150 50	153 15	147 20
$s_{12} : s_{23}$	153 30	155 20	152 45	158 30
$g_3 : s_{23}$	21 40	20 20	22 35	17 35
$g_3 : s_{13}$	4 40	3 35	4 40	3 55
$g_2 : s_{12}$	1 30	1 20	0 20	1 45

konstant, aber bei verschiedenen Vorkommen verschieden (Tab. I). Wenn man auch bei den meisten (111)-Flächen alle drei Vizinalflächen beobachten kann, so gibt es doch Fälle, in denen man nur zwei Flächen oder gar nur eine Fläche feststellen kann, so daß man in letzterem Falle zur Annahme geführt werden könnte, es sei die Grundfläche vorhanden. Bei Zerteilung der Grundfläche kann man aus dem Verlauf des Grates der beiden Flächen stets feststellen, daß es sich um zwei Vizinalflächen handelt, wie wir an drei Beispielen beim Natrolith vom Puy de Marman zeigen wollen. In Fig. 3 u. 4 ist eine (111)-Fläche dargestellt, die nur durch die Vizinalflächen v_1 und v_2 vertreten wird, während v_3



Fig. 3.



Fig. 4.

Fig. 3. (111) -Fläche des Natrolith (Puy de Marman) mit unvollständiger Vizinalpyramide (siehe Fig. 4). Vergr. 40fach.

Fig. 4. (111) -Fläche des Natrolith, die nur durch die Vizinalflächen v_1 und v_2 vertreten wird.

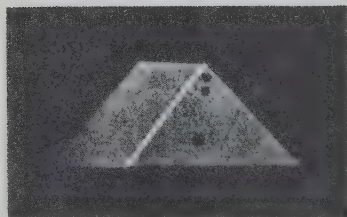


Fig. 5.

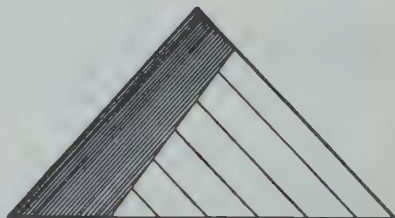


Fig. 6.

Fig. 5. (111) -Fläche des Natrolith (Puy de Marman) mit unvollständiger Vizinalpyramide (siehe Fig. 6). Vergr. 33fach.

Fig. 6. (111) -Fläche des Natrolith, die nur durch die Vizinalflächen v_1 und v_3 vertreten wird.

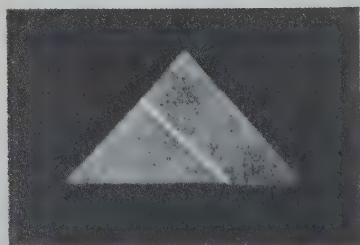


Fig. 7.

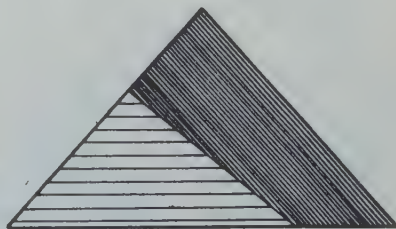


Fig. 8.

Fig. 7. (111) -Fläche des Natrolith (Puy de Marman) mit unvollständiger Vizinalpyramide (siehe Fig. 8). Vergr. 40fach.

Fig. 8. (111) -Fläche des Natrolith, die nur durch die Vizinalflächen v_2 und v_3 vertreten wird.

fehlt. Der von links oben nach rechts unten verlaufende Grat bildet mit der unteren Kante der Grundfläche den gleichen Winkel wie der Grat s_{12} einer vollständig ausgebildeten Vizinalpyramide mit der Grundkante g_2 der (111)-Fläche eines Kristalls derselben Stufe. Die in Fig. 5 u. 6 dargestellte Fläche (111) ist durch die Vizinalflächen v_1 und v_3 vertreten, während v_2 fehlt. Der von rechts oben nach links unten verlaufende Grat hat die gleiche Richtung wie der Grat s_{13} einer vollständig ausgebildeten Vizinalpyramide. In Fig. 7 u. 8 sehen wir eine ($\bar{1}\bar{1}1$)-Fläche, die durch die Vizinalflächen v_2 und v_3 vertreten ist, während v_1 fehlt. Der von links oben nach rechts unten verlaufende Grat hat die gleiche Richtung wie der Grat s_{23} einer vollständig ausgebildeten Vizinalpyramide. Wenn eine Grundfläche durch eine einzige Vizinalfläche vertreten ist, können wir nur durch Messung der Winkel mit Vizinalflächen benachbarter (111)-Flächen erkennen, um welche der drei Vizinalflächen v_1 , v_2 oder v_3 es sich handelt. Wir sehen in diesen Erscheinungen unvollständige Vizinalbildungen, die man sich durch Parallelverschiebung der Vizinalflächen zustande gekommen denken kann. Fällt durch Parallel-

Tabelle II.

Beispiele von Winkelmessungen am Natrolith vom Puy de Marman.

(111)	$\begin{Bmatrix} v_2 & 73^\circ 40' 45'' \\ v_1 & 73 & 27 & 30 \\ v_3 & 72 & 6 & 15 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} 13' 15'' \\ 1^\circ 21' 15'' \end{matrix}$	$v_2(111):v_2(1\bar{1}1)=37^\circ 16' 15''$ $v_1(111):v_1(1\bar{1}1)=36 \ 51 \ 15$ $v_3(111):v_3(1\bar{1}1)=34 \ 2 \ 30$
($\bar{1}\bar{1}1$)	$\begin{Bmatrix} v_3 & 38 & 3 & 45 \\ v_1 & 36 & 36 & 15 \\ v_2 & 36 & 24 & 30 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} 1^\circ 27' 30'' \\ 11' 45'' \end{matrix}$	
(111)	$\begin{Bmatrix} v_2 & 86^\circ 46' 45'' \\ v_3 & 86 & 45 & 45 \\ v_1 & 86 & 26 & 15 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} 1' \\ 19' 30'' \end{matrix}$	$v_2(111):v_2(\bar{1}\bar{1}1)=37^\circ 57' 30''$ $v_3(111):v_3(\bar{1}\bar{1}1)=37 \ 56 \ 15$ $v_1(111):v_1(\bar{1}\bar{1}1)=37 \ 16 \ 15$
($\bar{1}\bar{1}1$)	$\begin{Bmatrix} v_1 & 49 & 40 \\ v_3 & 48 & 49 & 30 \\ v_2 & 48 & 49 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} 20' 30'' \\ 0' 30'' \end{matrix}$	
(111)	$\begin{Bmatrix} v_2 & 158^\circ 50' 15'' \\ v_1 & 158 & 25 & 15 \\ v_3 & 157 & 37 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} 25' \\ 48' 15'' \end{matrix}$	$v_2(111):v_2(\bar{1}\bar{1}1)=54^\circ 15' 45''$ $v_1(111):v_1(\bar{1}\bar{1}1)=53 \ 25 \ 15$ $v_3(111):v_3(\bar{1}\bar{1}1)=51 \ 49 \ 45$
($\bar{1}\bar{1}1$)	$\begin{Bmatrix} v_3 & 105 & 47 & 15 \\ v_1 & 105 \\ v_2 & 104 & 34 & 30 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} 47' 15'' \\ 25' 30'' \end{matrix}$	

(Anm.: Die Zonen wurden für die Vizinalflächen v_1 eingestellt!)

verschiebungen der Vizinalflächen die Spitze der Vizinalpyramide auf eine Grundkante, dann sind nur noch zwei Vizinalflächen vorhanden; fällt die Spitze der Vizinalpyramide in eine Ecke der Grundfläche, dann vertritt eine einzige Vizinalfläche die Grundfläche. Wir haben auf diese unvollständigen Vizinalbildungen einmal ausführlicher hingewiesen, weil sie bei der Kristallmessung zu Irrtümern Anlaß geben können, solange sie nicht als unvollständige Bildungen erkannt sind.

Tabelle III.
Winkelmessungen am Natrolith vom Puy de Marman.

$v_1 (111) : v_1 (\bar{1}\bar{1}1)$	$v_1 (111) : v_1 (\bar{1}11)$	$v_1 (111) : v_1 (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$
36° 50' 30"	37° 15' 45"	53° 23'
36 51 30	37 16 15	53 23 30"
36 53 30	37 16 30	53 24 45
	37 17	53 26 30
	37 17 15	
	37 19 30	
Mittel 36° 54' 50"	37° 17'	53° 24' 25"
$v_2 (111) : v_2 (\bar{1}\bar{1}1)$	$v_2 (111) : v_2 (\bar{1}11)$	$v_2 (111) : v_2 (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$
37° 18'	37° 59'	54° 13'
37 18 30"	37 59	54 13 15"
37 19 30	37 59	54 15 30
	37 59 30"	
Mittel 37° 18' 40"	37° 59' 7,5"	54° 13' 55"
$v_3 (111) : v_3 (\bar{1}\bar{1}1)$	$v_3 (111) : v_3 (\bar{1}11)$	$v_3 (111) : v_3 (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$
33° 43' 15"	37° 55'	51° 46'
33 45	37 57	51 47
33 46	37 57 30"	51 48 30"
33 47 30	37 58 30	
	37 59	
Mittel 33° 45' 35"	37° 57' 25"	51° 47' 40"

Winkelmessungen am Natrolith von Salesel.

$v_1 (111) : v_1 (\bar{1}\bar{1}1)$	$v_1 (111) : v_1 (\bar{1}11)$	$v_1 (111) : v_1 (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$
36° 45' 30"		
36 45 45	37° 32'	53° 29'
36 47	37 33	53 33
	37 33 15"	53 33
		53 33 15"
Mittel 36° 46'	37° 32' 45"	53° 32'

Nachdem wir die Vizinalerscheinungen der (111)-Flächen soweit klar-gelegt haben, wollen wir an die Frage herantreten: Wie kann man mit Hilfe der Vizinalflächen die Lage der Grundfläche (111) oder das Achsenverhältnis bestimmen. Könnten wir mit Schuster annehmen, daß die Vizinalflächen in den Grundzonen liegen, d. h., daß auf der Grundfläche (111) des Natrolith die Vizinalfläche v_1 in der Zone $[01\bar{1}]$, v_2 in der Zone $[1\bar{1}0]$ und v_3 in der Zone $[\bar{1}01]$ lägen, dann könnten wir an den Kristallen von Puy de Marman mit Hilfe der Vizinalflächen v_2 die Achsenlänge a und mit Hilfe der Vizinalflächen v_1 die Achsenlänge c genau bestimmen und hätten in den Vizinalflächen v_3 noch eine Kontrolle, indem wir unter Zugrundelegung der schon bekannten Achsenlänge a die Achsenlänge c festlegen könnten. Da wir auf diese Weise zu zwei verschiedenen Werten für die c -Achse gelangen, so kann die Voraussetzung, daß die Vizinalflächen in den Grundzonen liegen, nicht richtig sein. Wir haben also keine Möglichkeit, bei den uns vorliegenden Natrolithkristallen vom Puy de Marman mit Hilfe der Vizinalflächen der Grundform (111) zu einem richtigen Achsenverhältnis zu gelangen.

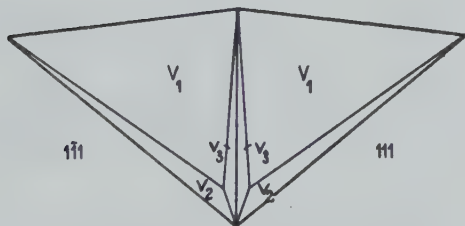


Fig. 9.

Fig. 9. Beim Natrolith von Unkel und Salesel liegt der Winkel v_1 (111): v_1 (111) dem Grundwinkel (111): (111) nahe.

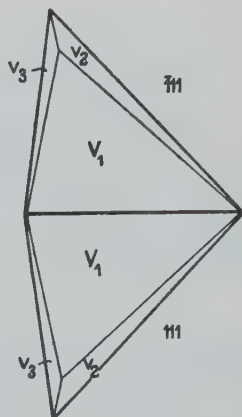


Fig. 10.

Fig. 10. Beim Natrolith von Unkel und Salesel nähert sich der Maximalwert des Winkels v_1 (111): v_1 (111) dem Grundwinkel (111): (111).

Anders ist es bei Natrolithkristallen von Unkel a. Rhein und Salesel in Böhmen. Wir haben in einer früheren Arbeit (Lit. 1) gezeigt, daß bei diesen Kristallen die Vizinalflächen v_1 sich den Grundflächen (111) so weit nähern, daß wir sie praktisch als Grundflächen ansprechen können. Wir

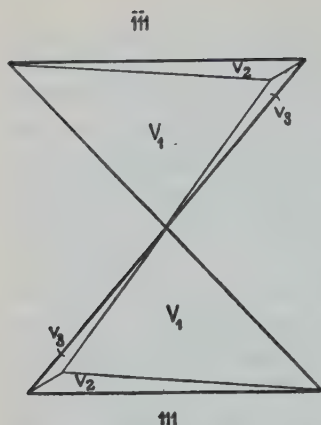


Fig. 11. Beim Natrolith von Unkel und Salesel nähert sich der Maximalwert des Winkels v_1 (111) : v_1 (111) dem Grundwinkel (111) : (111) sehr stark.

kommen auf diese Weise für die Kristalle von Unkel a. Rhein und Salesel in Böhmen zu einem gut übereinstimmenden Achsenverhältnis, das aber von dem für die Kristalle vom Puy de Marman bestimmten deutlich abweicht. Daß das für die Kristalle von Unkel und Salesel gewonnene Achsenverhältnis sich dem wahren Achsenverhältnis stark nähert, erkennen wir aus der Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Winkelwerte (110) : (110) (Tab. IV u. V). Damit stimmen auch die in der Literatur angegebenen Spaltwinkel (110) : (110) (Brögger $88^\circ 50' 50''$, Stokö; Baumhauer $88^\circ 55' \frac{1}{2}$, Puy de Marman) überein.

Tabelle IV.

Berechnete Winkel unter Zugrundelegung der Vizinalflächen der Form (111) als Grundflächen.

	Puy de Marman			Unkel	Salesel
	v_1	v_2	v_3	v_1	v_1
(110) : (110)	$89^\circ 22' 20''$	$89^\circ 0' 40''$	$83^\circ 31' 15''$	$88^\circ 54' 25''$	$88^\circ 54'$
(011) : (011)	38 56	39 32 50	35 54	38 53 25	38 54
(101) : (101)	39 20	40 10 50	39 52	39 34 50	39 36

Tabelle V.

Beispiele der Messung der Zone [001] des Natrolith.

	von Salesel		vom Marienberg b. Außig	
(110)	$86^\circ 44'$	$88^\circ 53' 30''$	$96^\circ 52'$	$88^\circ 54' 30''$
(110)	$357 \ 50 \ 30''$		$7 \ 57 \ 30''$	
(110)	$266 \ 44 \ 30$	$88^\circ 54' 30''$	$276 \ 53$	$88^\circ 55'$
(110)	$177 \ 50$		$187 \ 58$	

Wir können aus unsern Untersuchungen am Natrolith den Schluß ziehen, daß die Vizinalflächen nicht in Grundzonen mit einfachen Indizes, sondern in Vizinalzonen liegen, daß aber die Vizinalflächen sich um so mehr den Grundzonen nähern, je näher sie den Grundflächen liegen. Damit glauben wir den

Beweis erbracht zu haben, daß an der Kristalloberfläche nicht nur die Grundflächen mit einfachen Indizes durch Vizinalflächen, sondern auch die Grundkanten mit einfachen Indizes durch Vizinalkanten vertreten werden.

Literatur.

1. G. Kalb, Typische dreiseitige Vizinalpyramiden auf dreieckigen Grundflächen. Z. Krist. 73, 561—566. 1930.
2. G. Kalb, Die morphologische Bedeutung der dreiseitigen Vizinalpyramiden auf dreieckigen Grundflächen. Z. Krist. 74, 205—212. 1930.
3. M. Schuster, Studien über die Flächenbeschaffenheit und die Bauweise der Danburitkristalle vom Scopi in Graubünden. Min. petr. Mitt. 5, 397—457. 1883; 6, 301—514. 1885.

Geol.-min. Inst. d. Univ. Köln.

Eingegangen den 13. November 1931.

Die Bedeutung der Vizinalerscheinungen für die Kristallmessung.

Von

Georg Kalb in Köln.

(Mit 5 Textfiguren.)

Vorbemerkung. Haüy (1784) war durch theoretische Betrachtungen über die Struktur der Kristalle zur Aufstellung des Grundgesetzes der geometrischen Kristallographie, des Gesetzes der einfachen rationalen Kantenschnitte geführt worden. Zuerst durch Winkelmessungen mit dem Kontaktgoniometer in ziemlich roher Form bestätigt, hat sich das Grundgesetz später bei den genaueren Messungen mit dem Reflexionsgoniometer immer mehr als ein Grenzgesetz bewahrheitet, dem die Kristalle um so näher kommen, je vollkommener sie sind. Man sah die Winkelschwankungen an den Kristallen als Unvollkommenheiten an, wie sie jedem natürlichen Körper zukommen. Abgesehen von subjektiven und instrumentellen Fehlern glaubten die meisten Kristallographen die noch vorhandenen Winkelschwankungen als »zufällige« Fehler betrachten zu dürfen, die man durch die mathematische Methode möglichst zu beseitigen suchte.

Schuster (1885) hat wohl als erster am Beispiel des Danburit gezeigt, daß diese »zufälligen« Winkelschwankungen auf die von Scacchi (1863) zum erstenmal eingehender beobachteten Vizinalerscheinungen als gesetzmäßige Erscheinungen zurückzuführen sind. Er schreibt: »Wir haben in (142) ein Beispiel besprochen von Flächen, bezüglich welcher das einfache Mittel zu einem ganz falschen Resultate geführt haben würde, und wo es notwendig war, auf die »mathematisch gleichberechtigten« Werte erst den naturwissenschaftlichen Kalkül anzuwenden, d. h. diejenigen herauszufinden, welche nach diesbezüglichen Untersuchungen sich zur Entscheidung der Frage nach der Lage der wahren Fläche (142) am meisten eigneten, und erst diese wieder untereinander zu vergleichen.«. »Wie daher in letzter Zeit eine Anzahl von Werken erschienen, welche teils die rein mathematische Seite der Kristallographie zum Gegenstande haben, teils, wie beispielsweise die Untersuchungen von

Brezina, darauf gerichtet sind, die in der Art der Beobachtung und den Apparaten gelegenen Fehlerquellen durch die sorgsamste mathematische Behandlung aufzudecken und zu eliminieren, so mag die vorliegende Arbeit als ein Beitrag zur Methode hingenommen werden, nach welcher diejenigen Korrekturen festzustellen sind, welche mit Rücksicht auf die Charaktereigentümlichkeiten jedes speziellen der Messung unterzogenen Individuums in den von der Messung direkt gelieferten, wenn auch nur in den Minuten abweichenden Winkeln noch vor Anwendung des mathematischen Kalküls angebracht werden müssen, damit sie schließlich nicht nur mathematisch, sondern auch naturwissenschaftlich begründet erscheinen.«

Seit dieser Arbeit von Schuster ist der naturwissenschaftliche Kalkül in der kristallmorphologischen Literatur abgesehen von einigen Arbeiten Beckenkamps vollständig unbeachtet geblieben. Wir wollen im folgenden an den Beispielen des Baryt und Skolezit auf die Bedeutung der Vizinalerscheinungen für die Kristallmessung hinweisen.

Baryt.

Die Schwankungen des Achsenverhältnisses für Baryt ($a = 0,8080—0,8177$; $c = 1,3048—1,3201$) sind bei diesem relativ reinen Mineral immerhin auffallend und haben schon oft zu Erklärungsversuchen angeregt. Daß diese Schwankungen auf isomorphe Beimischungen zurückzuführen sein sollten, dafür fehlt vorläufig jeder Anhaltspunkt: Wenn wir die in der Literatur angegebenen Achsenverhältnisse nach ansteigenden Werten für a ordnen, dann ergibt sich für die c -Werte keine funktionelle Abhängigkeit. Man hat deshalb meist angenommen, daß diese unregelmäßigen Schwankungen der morphologischen Konstanten durch subparallele Anordnung von Subindividuen hervorgerufen werden. Wir wollen im folgenden zu zeigen versuchen, daß die Schwankungen im wesentlichen auf die Vizinalerscheinungen zurückzuführen sind und daß sich unter Berücksichtigung dieser Oberflächenerscheinungen ein, soweit man jetzt sagen kann, normales Achsenverhältnis für Baryt aufstellen läßt.

Zur Bestimmung des Achsenverhältnisses $a:b$ benutzen wir die Flächen des vertikalen Einheitsprismas (110). Diese Flächen werden, wie wir in einer früheren Arbeit (Lit. 4) gezeigt haben, bei vollständiger Ausbildung der Vizinalerscheinungen durch monosymmetrische vierseitige Vizinalpyramiden auf rechteckigen Grundflächen vertreten (Fig. 1). Nur selten beobachtet man diese Vizinalpyramiden in vollständiger Ausbildung. Meist fehlt die der Grundfläche am nächsten liegende Vizinalfläche v_1 , so daß die vierseitigen Vizinalpyramiden in dreiseitige

Vizinalpyramiden ausarten. Fast immer zeigen die Vizinalflächen dieser dreiseitigen Pyramiden starken Treppenzbau: Es entsteht auf diese Weise eine dreiseitige Kombinationsriefung, die gegen die b -Achse geöffnet ist. Liegen die Vizinalflächen v_2 und v_3 genau in den $[110]$ -Zonen,

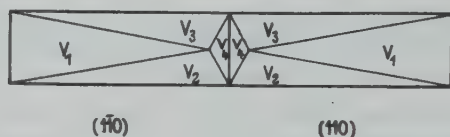


Fig. 1. Am Baryt entspricht der Maximalwert des Winkels $\frac{v_2}{v_3} (110) : \frac{v_3}{v_3} (1\bar{1}0)$ dem Grundwinkel $(110) : (1\bar{1}0)$.

dann müßten die Reflexe dieser Vizinalflächen bei Einstellung der $[001]$ -Zone am Goniometer die Lage der Grundfläche genau bestimmen lassen. Wir wollen zunächst unsere Messungsergebnisse mit denen von Beckenkamp zusammenstellen, der Kristalle von verschiedenen Vorkommen untersucht hat (Tab. I). Bemerkenswert ist der bei unsern Winkel-

Tabelle I.
Messung des Winkels $(110) : (1\bar{1}0)$ am Baryt.

Beobachter	Villafranca	Pribram	Egremont	Frizington	Freiberg i. Sa.
Beckenkamp (1897)	78° 16'	77° 55'	77° 2'	78° 3'	77° 24'
		78 15	78 17	78 18	77 54
		78 15			78 7
					78 8
					78 15
					78 20
					78 26
	Pribram	Moschellandsberg, Pfalz	Felsöbanya		
	77° 54' 30'' 77 58 30				
Kalb (1931)	78 16	78° 17' 30''	78° 19' 15''		
	78 19	78 18 30			
	78 19				
	78 19 15				
	78 19 30				
	78 19 45				
	78 20				

werten auftretende Sprung zwischen $77^{\circ} 58' 30''$ und $78^{\circ} 16'$. Die kleineren Werte (unter $77^{\circ} 58' 30''$) entsprechen dem Winkel $v_4(110):v_4(1\bar{1}0)$; sie sind also im Vergleich mit dem Grundwert $(110):(1\bar{1}0)$ zu klein. Dagegen entsprechen die großen Winkelwerte (über $78^{\circ} 16'$) dem Winkel $\frac{v_2}{v_3}(110):\frac{v_2}{v_3}(1\bar{1}0)$. Aus dem Schwanken dieser Werte folgt zunächst die wichtige Tatsache, daß die Vizinalflächen v_2 und v_3 nicht genau in den $[110]$ -Zonen liegen können. Nun ist die Frage zu stellen, ob die Vizinalflächen v_2 und v_3 die a - oder b -Achse in kürzerem oder längerem Abstand als die Grundfläche (110) schneiden. Da die Kombinationsriefungen dieser Vizinalflächen nach der a -Achse deutlich konvergieren, müssen sie die a -Achse in kürzerem Abstand schneiden. Daraus folgt aber, daß wir den Maximalwert $78^{\circ} 20'$ (Tabelle I) als richtigen Wert für den Winkel $(110):(1\bar{1}0)$ ansehen müssen, woraus sich das Achsenverhältnis $a:b = 0,8146:1$ ergibt. Eine Kontrolle haben wir in dem Spaltwinkel $(110):(1\bar{1}0)$, der bei den verschiedensten Barytvorkommen im Mittel $78^{\circ} 20'$ beträgt (Tabelle II).

Tabelle II.

Messung des Spaltwinkels $(110):(1\bar{1}0)$ am Baryt.

Beobachter	Fundort	$(110):(1\bar{1}0)$
Beckenkamp (1897)	Sehr verschiedene Fundorte	$78^{\circ} 20'$
Wyckoff u. Merwin (1925)		$78 \ 22$ (Mittel)
Kalb (1931)	Grund i. Harz	$78 \ 20$ (Mittel)
	Heinrichsagen, Siegerland	$78 \ 20\frac{1}{2}$ (Mittel)

Zur Bestimmung des Achsenverhältnisses $b:c$ könnte man zunächst an die Prismen (011) oder (102) denken, deren Vizinalerscheinungen aber bei den meisten Vorkommen eine genaue Messung geradezu unmöglich machen. Sehr günstig für die Messung erwiesen sich dagegen bei vielen Barytvorkommen die (111) -Flächen, die gewöhnlich klein ausgebildet sind. Wenn wir auch bei der meist recht glatten Ausbildung der (111) -Flächen die Vizinalerscheinungen nicht vollständig klarlegen konnten, so sprechen doch die Oberflächenerscheinungen dieser Flächen bei den verschiedenen Vorkommen dafür, daß wir den Minimalwert des Winkels $(111):(1\bar{1}\bar{1}) = 51^{\circ} 22' 30''$ als richtig ansehen müssen, woraus das Achsenverhältnis $b:c = 1:4,3130$ folgt. Daß dieses Achsenverhältnis dem wahren Achsenverhältnis des Baryt nahe kommt, ersehen wir aus der Übereinstimmung

Tabelle III.
Messung des Winkels (111):(11 $\bar{1}$) am Baryt.

Heinrichsegen, Siegerland	Pribram	Moschellandsberg, Pfalz
51° 22' 30''	51° 22' 45''	51° 22' 45''
51 22 45	51 23 15	
51 23 30	51 24 15	
51 24		
51 25		
51 26		

der berechneten Winkel (011):(01 $\bar{1}$) = 74° 35' und (102):(10 $\bar{2}$) = 102° 16' mit den an ausgezeichneten Kristallen von Heinrichsegen im Siegerland gemessenen Winkeln (Tab. IV).

Tabelle IV.
Beispiele von Winkelmessungen am Baryt

von Heinrichsegen, Siegerland (Typ Felsöbanya). Zone [110].			
(001) { 189° 36' 45'' 189 34 30 }	189° 35' 37½''	64° 19' 22½''	
(111) 125 16 15		51 22 80	
(11 $\bar{1}$) 73 53 45		64 18 37½	
(00 $\bar{1}$) { 9 35 30 9 34 45 }	9° 35' 7½''		
Zone [010].			
(001) { 74° 35' 30'' 74 41 30 }	74° 38'	38° 52' 45''	
(102) 113 30 45		51 8 15	102° 16'
(100) 164 39		51 7 45	
(10 $\bar{2}$) 215 46 45		38 52 52½	
(00 $\bar{1}$) { 254 35 30 254 43 45 }	254° 39' 37½''		
Zone [100].			
(001) { 28° 36' 30'' 28 39 }	28° 37' 45''	(52° 38' 30'')	
(011) (81 16 15)		(74° 38' 45'')	
(010) 118 39			
(01 $\bar{1}$) 155 55		52 43 45	105° 24' 45''
(00 $\bar{1}$) { 208 36 30 208 41 }	208° 38' 45''	52 41	
(01 $\bar{1}$) 261 19 45		74 36 15	
(01 $\bar{1}$) 335 56		52 41 45	
(001)	(28° 37' 45'')		

Tabelle IV (Fortsetzung).

von Moschellandsberg, Pfalz (Typ Wolnyn).				
Zone [110].				
(110)	270° 42' 30''	}	25° 41' 30''	128° 37' 15'' (51° 22' 45'')
(111)	245 1		64 19 15	
(001)	180 41 45		64 18	
(111)	416 23 45		25 39	
(110)	90 44 45			
Zone [010].				
(100)	84° 19' 45''	}	51° 8' 30''	} 77° 44' 45'' (102° 15' 15'')
(102)	33 11 15		38 51 30	
(001)	$\left\{ \begin{array}{l} 354 \ 14 \ 15 \\ 354 \ 25 \ 15 \end{array} \right\}$		38 53 15	
(102)	315 26 35		51 9	
(100)	264 17 30			
Zone [100].				
(010)	101° 54'	}	37° 17'	} 105° 28' 15''
(011)	64 37		52 42 15''	
(001)	$\left\{ \begin{array}{l} 11 \ 59 \ 30'' \\ 11 \ 50 \end{array} \right\}$		52 41	
(011)	319 13 45		37 18 45	
(010)	281 55			

Anm.: Wenn die Basis (001) zwei Reflexe gibt, so entspricht der Mittelwert der wahren Lage der Grundfläche (001); das folgt aus der Disymmetrie der Vizinalerscheinungen dieser Grundfläche (vgl. Lit. 3).

Unter Berücksichtigung der Vizinalerscheinungen sind wir zu dem Achsenverhältnis 0,8146:1:1,3130 für Baryt gekommen, das mit dem von Allison auf röntgenspektrometrischem Wege bestimmten Achsenverhältnis 0,8148:1:1,3131 ($\pm 0,0002$) gut übereinstimmt.

Literatur über Baryt.

1. J. Beckenkamp, Zur Symmetrie der Kristalle. V. Mitt. Z. Krist. 28, 69—102. 1897.
2. C. Hintze, Handbuch der Mineralogie I, 3, 3782. Berlin u. Leipzig 1929.
3. G. Kalb, Abhängigkeit der Gestalt der Vizinalpyramiden von der Trachtausbildung der Kristalle. Z. Krist. 74, 469—475. 1930.
4. G. Kalb, Über Kombinationsstreifung und Kombinationsriefung der Kristalle. Z. Krist. 78, 42—52. 1931.
5. G. Kalb und L. Koch, Die Kristalltracht des Baryt in minerogenetischer Betrachtung. Z. Krist. 78, 169—170. 1931.
6. R. W. G. Wyckoff u. H. E. Merwin, Die Raumgruppe des Baryt. Z. Krist. 61, 452—462. 1925.

Skolezit.

Die Vizinalerscheinungen der Hauptformen der Skolezitkristalle von Island haben wir in einer früheren Arbeit (Lit. 2) ausführlich dargelegt. Wir wollen im folgenden zeigen, wie man auf dieser Grundlage zu einem naturwissenschaftlich gut begründeten Achsenverhältnis für Skolezit gelangen kann.

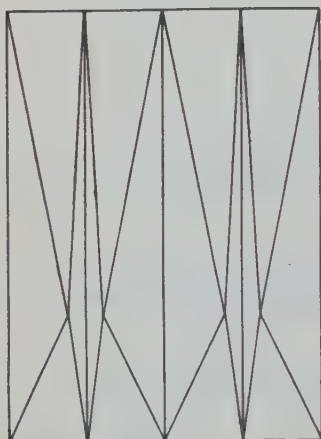


Fig. 2. Beim Skolezit liegt der Winkel $v_1(110):v_1(\bar{1}\bar{1}0)$ dem Grundwinkel $(110):(1\bar{1}0)$ nahe.

Die (110) -Flächen werden durch asymmetrische vierseitige Vizinalpyramiden vertreten. Häufig scheinen aber diese Flächen vollständig frei von Vizinalerscheinungen und geben am Goniometer einen einzigen scharfen Reflex. Daß diese Flächen nicht der Grundform (110) entsprechen, sondern Vizinalflächen sind, erkennen wir bei der Messung in den $[110]$ -Zonen: Der Winkel $(110):(\bar{1}\bar{1}0)$ ist stets kleiner als 180° . Diese Tatsache können wir mit Flinks Worten bestätigen: »Es ist nämlich recht gewöhnlich, daß solche Prismenflächen (110) , welche untereinander parallel sein sollten, doch gegen das Ende des Kristalls hin eine größere oder geringere Konvergenz zeigen, welche recht häufig bis $\frac{1}{4}^\circ$ beträgt.« Daraus können wir schließen, daß nicht die (110) -

Flächen, sondern die an der Kante mit (111) gelegenen Vizinalflächen als Wachstumsflächen vorherrschend ausgebildet sind. Da diese Vizinalflächen den Grundflächen (110) sehr nahe liegen, eignen sie sich wenigstens zur Messung der Winkel des Prismas (110) in der Zone $[001]$, wie wir aus Tabelle V ersehen. Wir können aber vorläufig nicht entscheiden, ob der Maximalwert oder Minimalwert dieses Winkels dem wahren Wert entspricht.

Tabelle V. Messungen in der Zone $[001]$ am Skolezit (Island).

(110)	Diff.	$(1\bar{1}0)$	(110)	Diff.	$(1\bar{1}0)$
$86^\circ 2' 45''$	$88^\circ 37' 15''$	$174^\circ 40'$	$266^\circ 3'$	$88^\circ 36' 30''$	$354^\circ 39' 30''$
$10 44 15$	$88 37 30$	$99 21 45''$	$190 43$	$88 39$	$279 22$
$349 29 15$	$88 40 15$	$78 9 30$	$169 29$	$88 41$	$258 10$
$356 10 30$	$88 41 45$	$84 52 15$	$176 12 15''$	$88 40$	$264 52 15$
$356 27 15$	$88 40 30$	$85 7 45$	$176 27 15$	$88 42$	$265 9 15$
$348 46$	$88 44 15$	$77 30 15$	$168 46 45$	$88 43$	$257 29 45$
$87 56 15$	$88 44$	$176 40 45$	$267 57 15$	$88 43 45$	$356 41$

Besser zur Berechnung des Achsenverhältnisses erscheinen uns die Grundformen (111) und $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, deren Vizinalerscheinungen wir früher (Lit. 2) dargestellt haben. Wie wir aus den Figuren 3, 4, 5 und der Tabelle VI entnehmen können, müssen wir die Minimalwerte der Winkel $v_1(111):v_1(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 35^\circ 48' 15''$, $v_1(111):v_3(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 36^\circ 46'$ und $v_2(\bar{1}\bar{1}\bar{1}):v_2(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 36^\circ 4'$ als die Werte ansehen, die sich den Grundwerten $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ und $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ am meisten nähern. Nehmen wir die Winkel

$$(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 35^\circ 48' 15''$$

$$(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 36^\circ 46'$$

$$(\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 36^\circ 4'$$

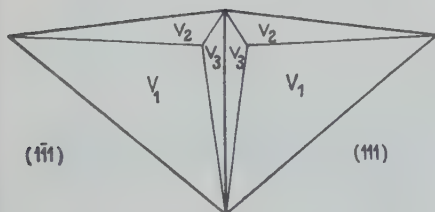


Fig. 3.

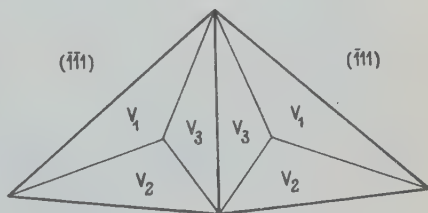


Fig. 4.

Fig. 3. Beim Skolezit nähert sich der Minimalwert des Winkels $v_1(111):v_1(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ sehr stark dem Grundwinkel $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

Fig. 4. Beim Skolezit liegt der Winkel $v_2(\bar{1}\bar{1}\bar{1}):v_2(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ dem Grundwinkel $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ nahe.

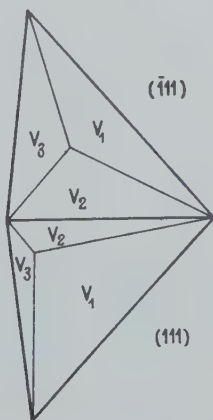


Fig. 5. Beim Skolezit nähert sich der Minimalwert des Winkels $v_1(111):v_3(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ dem Grundwinkel $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

Tabelle VI.
Messungen am Skolezit (Island).

(110):(110)	(111):(111)	(111):(111)	(111):(111)
88° 36' 30''	35° 55' 30''	36° 56'	36° 8' 15''
88 37 15	35 55	36 54	36 7 30
88 37 30	35 54 30	36 50 45''	36 6 30
88 39	35 53 45	36 49 15	36 6
88 40	35 52 45	36 47 45	36 5
88 40 15	35 51 15	36 47 30	36 4
88 40 30	35 51	36 46 45	
88 41	35 50	36 46	
88 41 45	35 49		
88 42	35 48 30	36 40	
88 43	35 48 15		
88 43 45			
88 44	35 39		
88 44 15	35 38		

Tabelle VII.
Messungen am Skolezit (Island)
Zone [111:111].

$v_1 v_2$ (111) 127° 4' 15''	$v_1 v_2$ (111): v_1 (111) = 35° 54'
v_2 (111) 91 15 15	$v_1 v_2$ (111): v_2 (111) = 35° 49'
v_1 (111) 91 10 15	
$v_1 v_2$ (111) 126 56	$v_1 v_2$ (111): $v_1 v_2$ (111) = 35° 53'
v_2 (111) 126 23 15	v_2 (111): v_2 (111) = 34° 48' 15''
v_3 (111) 91 35	
$v_1 v_2$ (111) 91 3	
v_1 (111) 85 47 45	v_1 (111): v_1 (111) = 35° 48' 15''
v_2 (111) 86 18	v_2 (111): v_2 (111) = 34° 50'
v_3 (111) 121 8	
v_1 (111) 121 36	

Tabelle VIII.
Winkelmessungen am Skolezit nach der Literatur.

Beobachter	Fundort	(110):(110)	(111):(111)	(111):(111)	(111):(111)
G. Rose (1833)	Island	88° 25'	35° 20'	36° 31'	35° 40'
O. Luedicke (1884)	Island	88° 39,5'	35° 51,2'		
	Kandallah	88° 30,5'	35° 27,2'		
V. v. Zepharovich (1884)	Island	88° 31'— 88° 40'	35° 43'— 35° 51'	36° 53'— 36° 58'	

Tabelle VIII (Fortsetzung).

Beobachter	Fundort	(110):(110)	(111):(111)	(111):(111)	(111):(111)
C. Schmidt (1886)	Island	88° 33'			
	Schattigen	86° 52'—			
	Wichel	88° 49'			
	Etlzital	88° 15'—			
		88° 50'			
	Viescher Gletscher	87° 48'— 88° 33'			
G. Flink (1888)	Island	88° 31'—	35° 37½'—		
		88° 44'	35° 53½'		
G. Kalb (1931)	Island	88° 36½'—	35° 48½'—	36° 46'—	36° 4'—
		88° 44½'	35° 55½'	36° 56'	36° 8½'

als Grundwinkel, so ergibt sich für Skolezit von Island das Achsenverhältnis

$$a:b:c = 0,9778:1:0,3437 \quad \beta = 90^\circ 42' 15''.$$

Daraus berechnet sich der Prismenwinkel $(110):(110) = 88^\circ 43'$, dem der von uns beobachtete Maximalwert $88^\circ 44'$ nahekommt.

Literatur über Skolezit.

1. G. Flink, Über die Kristallform und Zwillingsbildung des Skolezit von Island. Bih. till. Svensk. Vet.-Akad. Handl. 13. 1888. Afd. II, Nr. 8, 1—29.
2. G. Kalb, Die Vizinalerscheinungen auf den Hauptformen der Skolezitkristalle. Z. Krist. 81, 243. 1932.

Wir glauben an diesen beiden Beispielen gezeigt zu haben, daß man unter Berücksichtigung der Vizinalerscheinungen eine naturwissenschaftlich gut begründete Kristallmessung und Kristallberechnung durchführen kann. Rückschließend kann man sagen, daß den Winkelschwankungen, die man gewöhnlich auf zufällige Fehler der Kristallbildung zurückführt, Gesetzmäßigkeiten der Kristalloberfläche zugrunde liegen, deren Erforschung uns die unbedingt erforderliche Grundlage für das Verständnis des Kristallwachstums zu bilden scheint.

Geologisch-mineralogisches Institut der Universität Köln.

Eingegangen am 13. November 1931.

(Contribution from the Fertilizer and Fixed Nitrogen Investigations Section of the Bureau of Chemistry and Soils, U. S. Department of Agriculture, Washington, D. C.)

The Crystal Structures of some Natural and Synthetic Apatite-Like Substances.

By

S. B. Hendricks, M. E. Jefferson and V. M. Mosley in Washington.

(With 2 figures and 1 plate.)

We recently have had occasion, while investigating the compositions of some western phosphate rocks¹⁾ to make a number of observations on the unusual group of compounds structurally similar to apatite. The work was simplified by the determination of the crystal structure of apatite²⁾.

Apatite, $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$, later referred to as fluor-apatite, in order to avoid confusion, chlor-apatite, $Ca_{10}Cl_2(PO_4)_6$, pyromorphite, $Pb_{10}Cl_2(PO_4)_6$, mimetite, $Pb_{10}Cl_2(AsO_4)_6$, and vanadinite, $Pb_{10}Cl_2(VO_4)_6$, all have atomic arrangements derivable from space group $C_{6h}^2 - C_{63}/m$. It is probable that the mineral svabite and the synthetic substances $Ca_{10}Br_2(PO_4)_6$, $Ca_{10}I_2(VO_4)_6$, $Cd_{10}Cl_2(VO_4)_6$, etc., are isomorphous with point group $C_{6h} - 6/m$. The results of published chemical analyses indicate that mimetite, pyromorphite, and vanadinite, from extensive if not complete series of solid solutions, of which the described minerals polysphaerite, karnpylite, hedyphane, and endlichite are representative members. Chlor- and fluor-apatite³⁾, as well as fluor- and hydroxy-apatite (1) form complete series of solid solutions.

The "apatite group" of minerals is usually considered to include, in addition to the compounds mentioned above, various poorly defined substances some of which occur as components of phosphate rock. The exact compositions of these substances have been obscured since they

1) Hendricks, Hill, Jacob and Jefferson, Ind. eng. Chem. (in press).

2) St. Náráy-Szabó, Z. Krist. 75, 387. 1930; M. Mehmél, Z. Krist. 75, 323. 1930.

3) R. Nacken, Ctbl. Min. 1912, 545.

usually occur as submicroscopic crystals admixed with difficulty separable impurities. Some of the described minerals are¹⁾:

Voelkerite	$Ca_{10}O(PO_4)_6$
Wilkeite	$3 Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3 \cdot 3 Ca_3((SiO_4)(SO_4)) \cdot CaO$
Dahlite	$3 Ca_3(PO_4)_2 \cdot 2 CaCO_3 \cdot H_2O$
Podolite	$3 Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$
Staffelite	$3 Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3 \cdot CaF_2 \cdot H_2O$, also known as Francolite, Merrillite
Collophanite	$(3 Ca_3(PO_4)_2)_x \cdot (2 CaF_2CO_3)_y \cdot 2 H_2O$, also known as Pyroclaspate, Nauruite, Pyroguanite, Sombrierite, Monite, Fluo-collophanite, Dehrnite, Lewistonite.

The compositions of these minerals and of some artificial products supports the concept that fluorine in fluor-apatite can isomorphously be replaced by carbonate, sulfate, silicate, or hydroxy groups and by oxygen, chorine, bromine, or iodine ions.

A hydrate of tricalcium phosphate, $Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ is known to form a complete series of solid solutions with hydroxy-apatite²⁾. The results of numerous biological experiments indicate that the inorganic compound of bone proximates the composition, $Ca_{10}CO_3(PO_4)_6 \cdot xH_2O$, and that it forms solid solutions with hydroxy apatite. The atomic arrangement of $Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$ and $Ca_{10}CO_3(PO_4)_6 \cdot xH_2O$, and of many of the compounds mentioned above, cannot be derived from space group $C 6_3/m$, and indeed it is improbable that they are isomorphous with point group $6/m$. The powder diffraction patterns of the various calcium compounds, nevertheless, are closely similar both in the intensities and the positions of the interference maxima.

The compounds $Ca_{10}O(PO_4)_6$, $Ca_{10}CO_3(PO_4)_6 \cdot xH_2O$, $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$, $Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$, $Ca_{10}Cl_2(PO_4)_6$, and $Ca_{10}F_2(PO_4)_6$, the probable end members of many of the series of solid solutions, can either be prepared synthetically as pure compounds or obtained as macroscopically crystalline minerals. Our observations upon the structural characteristics of these compounds and of the "apatite-group" of minerals are given below.

Sources of the Materials.

We are indebted to Dr. W. F. Foshag of the United States National Museum for specimens of the various minerals examined. Mr. K. D. Jacob

1) Hintze, »Handbuch der Mineralogie«, I pt. 4, Leipzig 1924.

2) Bassett, J. chem. Soc. London **111**, 620. 1917; Lorah, Tartar and Wood, J. Am. chem. Soc. **51**, 1097. 1929.

and Mr. W. L. Hill kindly prepared and analyzed the synthetic materials described below.

Chlor-*x*-Apatite. Bamle Mines, Kragerö, Norway.

Fluor-Apatite. Quebec Province, Canada.

Vanadinite. U. S. Nat. Museum No. 48793, Yuma Co., Arizona.

Mimetite. U. S. Nat. Museum No. 95811, Velardena Mine, Santa Eulalia District, Chihuahua, Mexico.

Pyromorphite. U. S. Nat. Museum No. 48590, Hunter Min. Dist., Shoshone Co., Idaho.

Table I.
Analyses of Some Apatite-Like Substances.

Type of Material Constituent	Fluor-Apatite %	Chlor-X-Apatite %	Mimetite ¹ %	Vanadinite ¹ %	Steamed Bone %	Naphtha Extd. Bone %	Ca ₃ (PO ₄) ₂ · xH ₂ O %	Hydroxy-Apatite %
CaO	52.40	52.97	1.27	0.26	50.96	34.40	47.76	49.99
MgO	0.46	0.29			0.67	0.32		0.11
P ₂ O ₅	40.30	40.50	1.62	0.00	38.47	26.13	40.48	38.68
As ₂ O ₅			21.72	3.17				
V ₂ O ₅				16.20				
F	3.26	0.17						
C ₁	1.16	4.13						
CO ₂	1.51	0.00			1.50	3.09		0.12
Na ₂ O	} 0.00 {	0.22			} 0.69 {	} 0.54 {	} 0.56 {	} 1.01 {
K ₂ O		0.10						
SiO ₂		1.16						
Fe ₂ O ₃	0.60	0.18			0.00	0.09	0.00	0.54
(Total Fe)					0.13	0.09		0.13
Ignition loss at 1000° C	1.95	0.48			8.30	37.61	10.97	8.56
Total	103.72	101.18			100.72	102.18	99.77	99.14
CO ₂ , oxygen equiv. of F and Cl	2.92	0.98			1.50	3.09	0.00	0.12
Total corrected	100.20	100.80			99.22	99.09	99.77	99.02

1) We are indebted to Miss Ellen Z. Kibbe for the partial analyses of mimetite and vanadinite.

Table II.
Dimensions of the Units of Structure and Densities of Some Apatite-Like Substances

Substance	Formula	a	c	$a:c$ obs.	$a:c$ calc.	ρ abs.	ρ calc.	Vol. calc. cm^3	$M. W.$
Apatite	$\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$	$9.37 \pm .01$	$6.88 \pm .01$	0.7346	0.734	3.19	3.18	317	1008.9
Chlor-X-Apatite	$\text{Ca}_{10}(\text{Cl} \cdot \text{X})_2(\text{PO}_4)_6$	$9.52 \pm .03$	$6.85 \pm .03$	—	0.719	3.25	3.20	326	1044.8
Pyromorphite	$\text{Pb}_{10}\text{Cl}_2(\text{PO}_4)_6$	$9.95 \pm .02$	$7.31 \pm .02$	0.7293—0.7354	0.735	7.04 ± 0.04	7.14	380	2713.1
Mimetite	$\text{Pb}_{10}\text{Cl}_2(\text{AsO}_4)_6$	$10.24 \pm .02$	$7.43 \pm .02$	0.7224—0.7315	0.725	$7.23 - 7.24$	7.19	414	2976.7
Vanadinite	$\text{Pb}_{10}\text{Cl}_2(\text{VO}_4)_6$	$10.31 \pm .02$	$7.34 \pm .02$	0.7122	0.712	6.86	6.92	409	2832.6
Hydroxy-Apatite	$\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$	$9.40 \pm .03$	$6.93 \pm .03$	—	0.737	3.08	3.13	321	1004.9
Tricalcium Phosphate hydrate	$\text{Ca}_9(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PO}_4)_6$	$9.25 \pm .03$	$6.88 \pm .03$	—	0.744	3.01	3.13	309	966.8
Oxy-Apatite	$\text{Ca}_{10}\text{O}(\text{PO}_4)_6$	$9.38 \pm .03$	$6.93 \pm .03$	—	0.739	$3.17 - 3.20$	3.09	320	986.9
Bone (Naphtha Extracted)	$\text{Ca}_{10}\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_6$	$9.27 \pm .03$	$6.95 \pm .03$	—	0.760	3.25	3.35	313	1048.9
or	$\text{Ca}_{10}\text{CO}_3(\text{PO}_4)_6$						3.29		1030.9

Bone. Diffraction photographs were obtained from commercial naphtha-extracted bone and from naphtha-extracted bone that had been steamed under approximately 40 lb. pressure for about 225 hours.

Tricalcium Phosphate Hydrate. A solution of pure trisodium phosphate was slowly added to a solution containing an excess of calcium nitrate. The precipitate was washed with a saturated solution of tricalcium phosphate, until the filtrate was free of nitrates. The salt was then dried at 50° C

Hydroxy-Apatite. This compound was prepared by hydrolyzing tricalcium phosphate with neutral ammonium citrate solution¹).

Oxy-Apatite was made by igniting hydroxy-apatite or bone to constant weight at 900° C.

Chlor-Apatite. Calcium chloride and anhydrous tricalcium phosphate, in proportions corresponding to the formula $Ca_{10}Cl_2(PO_4)_6$, were fused together in a platinum crucible²). Dr. F. C. Kracek of the Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, kindly carried out the fusion in one of his furnaces.

Analyses of some of the compounds described above are listed in Table I. It was not convenient to make complete analyses of mimetite and vanadinite. In these cases determinations were made for those constituents the replacement of which would cause the greatest changes in the diffraction patterns. The composition of the pyromorphite specimen was assumed to approximate that of the pure compound $Pb_{10}Cl_2(PO_4)_6$.

Lattice Dimensions and Densities.

Dimensions of units of structure and densities for the various compounds examined are listed in Table II. The listed values of a and c for apatite are those given by N  ray-Szab  ³). The lattice dimensions of pyromorphite, mimetite, and vanadinite, were determined from spacing measurements for ($h00$) and ($00l$) on single crystals against ($00l$) of βAl_2O_3 as reference. The accuracy of the measurements was considerably enhanced by the high absorption coefficients of the various crystals for the CuK radiation used. The value of c for mimetite was also determined from ($00l$) reflections of high orders on the Weissenberg photographs. In these cases it is estimated that the probable error does not exceed $\pm 0.02 \text{ \AA}$. The lattice dimensions of the other com-

1) Jacob, Hill and Rader, Ind. eng. Chem. **22**, 1385. 1930.

2) R. Nacken, loc. cit.

3) N  ray-Szabó, loc. cit.

pounds examined were each determined from powder photographs with $NaCl$ present as a reference substance, CuK radiation being used. The large dimensions of the lattice vitiated somewhat the accuracy of the measurements; we give as an outside limit $\pm 0.03 \text{ \AA}$.

The densities of pyromorphite, mimetite, and vanadinite, are those listed by Leitz¹⁾ as are also the observed values of the axial ratios for these substances. The densities of the other substances examined were determined by a modified Retgers suspension method. Finely divided samples were placed in methylene iodide, shaken well, and then boiled at room temperature for several minutes in order partially to expel occluded air. The mixtures were then centrifuged and acetone added until a considerable part of the solids remained suspended after prolonged centrifuging. Such a method obviates the usual sources of error but for synthetic compounds of very small particle size the determined values of the densities are somewhat low, probably on account of occluded air.

The Structure of Mimetite, Pyromorphite and Vanadinite.

The structure of fluor-apatite, as determined by Naray-Szabo²⁾ is summarized below.

Atomic Positions

$$\begin{aligned}
 &2 F (a) \ 00\frac{1}{4}, \ 00\frac{3}{4} \\
 &4 Ca_I (f) \ \frac{1}{3}, \ \frac{2}{3}, u; \ \frac{2}{3}, \ \frac{1}{3}, \bar{u}; \ \frac{1}{3}, \ \frac{2}{3}, \ \frac{1}{2}-u; \ \frac{2}{3}, \ \frac{1}{3}, \ u+\frac{1}{2}. \\
 &6 Ca_{II}, \ 6 P, \ 6 O_I, \ 6 O_{II} (h), \ uv\frac{1}{4}, \ \bar{u}\bar{v}\frac{3}{4}; \ \bar{v}, u-v, \ \frac{1}{4} \\
 &\quad v-u, \ \bar{u}\frac{1}{4}; \ v, v-u, \ \frac{3}{4}; \ u-v, u, \ \frac{3}{4} \\
 &12 O_{III} (i) \ xyz; \ \bar{x}\bar{y}\bar{z}; \ x-y, x, \bar{z}; \ \bar{y}, x-y, z \\
 &\quad x, y, \ \frac{1}{2}-z; \ \bar{x}, \bar{y}, \ \frac{1}{2}+z; \ x-y, x, \ \frac{1}{2}+z; \ \bar{y}, z-y, \ \frac{1}{2}-z \\
 &\quad y, y-x, \ \frac{1}{2}+z; \ y-x, \bar{x}, z \\
 &\quad y, y-x, \bar{z}; \ y-x, \bar{x}, \ \frac{1}{2}-z
 \end{aligned}$$

Parameter Values

	θ_1	θ_2	θ_3
2 F	0°	0°	90°
4 Ca _I	120	240	0
6 Ca _{II}	90	0	90
6 P	150	130	90
6 O _I	120	180	90
6 O _{II}	216	168	90
12 O _{III}	120	90	22½

1) Leitz, Z. Krist. 77, 437. 1931.

2) St. Naray-Szabo, loc. cit.

In the structure of fluor-apatite suggested by Mehmél¹⁾ the fluorine atoms are $\frac{1}{4}c$ from the reflection planes; positions; 000, 00 $\frac{1}{2}$. Such an arrangement, if packing is to obtain, would require parameter values differing considerably from those given by Náray-Szabó. The choice between the two structures for fluor-apatite is difficult to make, even on the basis of absolute intensity measurements. For pyromorphite, however, it is a relatively simple matter to settle this question.

The predominant effect of the lead ions upon the intensities of reflections from pyromorphite allow their ready allocation in the unit of

Table III.

Weissenberg Photographic Data for Pyromorphite with A/F_{Pb} Values.

(a) (001) Axis of Rotation, Equatorial Zone. CuK Radiation.

	h00		h10		h20		h30		h40		h50	
	Int.	A/F_{Pb}	Int.	A/F_{Pb}	Int.	A/F_{Pb}	Int.	A/F_{Pb}	Int.	A/F_{Pb}	Int.	A/F_{Pb}
1 $h0$	0	0	20	2								
2 $h0$	40	—4		2)	10	2						
3 $h0$	100	6	0	0		2)	10	2				
4 $h0$	35	4	80	6	40	—4	0	0	100	10		
5 $h0$	0	0	15	—4	10	2	0	0	0	0		
6 $h0$	5	2	15	—4	15	—4	3	2	15	—4	5	2
7 $h0$	0	0	30	6	15	—4	10	—4	30	6	20	—4
8 $h0$	15	4	0	0	3	2	3	0 ²⁾	15	4		
9 $h0$	20	6	15	—4	20	—4	40	6				
10 $h0$	15	—4	5	2								
11 $h0$	0	0										
12 $h0$	100	10										

structure. The parameter values for the lead ions were determined from Weissenberg photographic data listed in part in Table III. Since the intensities of ($h\bar{i}k0$) and ($ki\bar{h}0$) were approximately the same, data for ($h\bar{i}k0$) only are listed. The maximum differences in relative intensities noted for planes of this class were

$$\begin{array}{ll} (6, 4, \bar{1}0, 0) & 15; \quad (7, 3, \bar{1}0, 0) \quad 10 \\ (10, \bar{6}, \bar{4}, 0) & 20; \quad (10, \bar{7}, \bar{3}, 0) \quad 8 \end{array}$$

1) M. Mehmél, loc. cit.

2) Observations on (210) and (320) are not included since, for instrumental reasons, they were missing from the photograph used in estimation of the intensities of reflections.

3) (11, $\bar{3}$, 0), Int. 0.

The intensities of reflections are to be explained only if the lead ions are at 4 (*f*) and 6 (*h*) above with $(6h) \theta_1 \neq 90^\circ$, $(6h) \theta_2 = 0^\circ$, and $(4f) \theta_3 = 0^\circ$. It is improbable that these values are in error by as much as 3° . The differences in intensities between planes (*hik*0) and (*kiz*0) can be explained as arising from unsymmetrical contributions of the lighter atoms in the structure. However, an analysis of the intensity differences of this type indicates that they are best to be explained if θ_2 ($6h$ for *Pb*) differs from zero by $\pm 1^\circ$ – 2° .

Three lead ions on the reflection planes approach to within 2.49 \AA of the hexagonal screw axes, a value markedly smaller than 3.02 \AA , the sum of the ionic radii of lead (1.21 \AA) and chlorine (1.81 \AA)¹. It

Table IIIa.

(b) (100) Axis of Rotation, Equatorial Zone, *CuK* Radiation.

	00		11		22		33		44	
	Int.	<i>A/F_{Pb}</i>	Int.	<i>A/F_{Pb}</i>	Int.	<i>A/F_{Pb}</i>	Int.	<i>A/F_{Pb}</i>	Int.	<i>A/F_{Pb}</i>
<i>hh</i> 0			20	2	40	2	40	2	400	40
<i>hh</i> 1					0	0	20	4	0	0
<i>hh</i> 2	40	—2					30	6	5	—2
<i>hh</i> 3							15	—4	0	0
<i>hh</i> 4	100	40					4	2	80	5
<i>hh</i> 6	3	—2								
<i>hh</i> 8	60	40								
<i>hh</i> 10	2	—2								

is therefore most probable that in pyromorphite the chlorine atoms are at $\frac{1}{4}c$ on each side of the reflection planes. The chlorine-lead distance is 3.09 \AA , in agreement with the calculated value.

If it is assumed that the configuration of the phosphate groups are the same as found by J. West²) in KH_2PO_4 and that the *Pb*—*O* and *Cl*—*O* distances are the same as the sum of the appropriate ionic radii, 2.56 \AA and 3.16 \AA , respectively, there are several possible atomic arrangements compatible with the arrangement of the lead and chlorine ions determined above. Since the arrangement of the lead and chlorine ions satisfactorily accounts for the intensities of reflection, it is not possible to differentiate among the several possible arrangements for the phosphate groups on the basis of such data alone.

1) The ionic radii used throughout this paper are those listed by L. Pauling, J. Am. chem. Soc. **49**, 765. 1927.

2) J. West, Z. Krist. **74**, 306. 1930.

The parameter values in Table IV are for phosphate groups arranged in the manner suggested by Mehmél for apatite. The values of A/F_{Pb} for $(hk0)$ and (hhl) are in part given in Table III, together with the observed relative intensities of reflections visually estimated in comparison with a standard scale.

In mimetite the intensities of reflections are, for the greater part, determined by the arrangement of the lead and the arsenic ions. This permits of a choice among various arrangements that are structurally reasonable. The intensities of $(h00)$ and $(h\bar{h}0)$, note Table V, without reference to probable atomic arrangements are only to be accounted for if the lead ions are at 4 (f) and 6 (h) with $\theta_1(Pb) = 90^\circ$, $\theta_2(Pb) = 0^\circ$,

Table IV.
Parameter Values.

	Pyromorphite			Mimetite			Chlor-x-Apatite		
	θ_1	θ_2	θ_3	θ_1	θ_2	θ_3	θ_1	θ_2	θ_3
2 $Cl \cdot X$	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°
4 Ca_I, Pb_I	120	240	0	120	240	0	120	240	0
6 $Ca_{II} Pb_{II}$	90	1	90	90	0	90	90	0	90
6 P, As, V	150	133	90	148	141	90	150	130	90
6 O_I	124	173	90	114	165	90	120	180	90
6 O_{II}	216	167	90	232	181	90	216	168	90
12 O_{III}	126	90	23	121	98	22	120	90	23

and arsenic ions at 6 (h) with θ_1 or $\theta_2(As) = 148^\circ$, θ_2 , or $\theta_1(As) = 141^\circ$ if it is assumed that the F curves for lead, chlorine, and arsenic are approximately those listed by James and Brindley¹). The intensities of hhl require $\theta_3(Pb \text{ at } 4f) = 0^\circ$. The intensities of $(hi0)$ and $(k\bar{i}0)$ require $(6h) \theta_{1(As)}^{(As)} = 148^\circ$, $\theta_{2(As)}^{(As)} = 141^\circ$.

If it is assumed that the $Pb-Cl$ distance is at least 3.0 Å, then the chlorine ions must be at $\frac{1}{4}c$ on each side of the reflection planes. The $Pb-Cl$ distance is 3.16 Å, which is somewhat greater than the sum, 3.02 Å, of the ionic radii. With such an arrangement of lead, chlorine, and arsenic ions if AsO_4 groups are preserved, and if packing is to obtain, the arsenate groups must be arranged according to Mehmél's structure for apatite. The approximate values of the oxygen parameters given in Table IV are based upon the further assumptions that the arsenate groups are regular tetrahedral ones with the $As-O$ distance = 1.82 Å. The intensities of various reflections as estimated from Weissenberg photo-

1) R. W. James and G. W. Brindley, Z. Krist. 78, 470, 1931.

graphs are listed in Table V together with the values of A/F (Pb). For the sake of simplicity in calculating these values possible contributions due to oxygen ions were neglected and it was assumed that $F_{As} = .35 F_{Pb}$ and $F_{Cl} = .2 F_{Pb}$ throughout the region involved.

Table V.

A Partial Summary of Weissenberg Photographic Data from Mimetite with Calculated A/F_{Pb} Values, CuK Radiation.

Plane	Observed Intensity	A/F_{Pb}	Plane	Observed Intensity	A/F_{Pb}
(100)	0	— 0.04 ¹	(002)	20	— 3.7
(200)	15	— 1.5	(004)	80	+ 12.5
(300)	75	+ 7.5	(006)	10	— 3.7
(400)	15	+ 3.9	(008)	30	+ 12.5
(500)	5	+ 2.3	(331)	60	+ 4.7
(600)	0	+ 1.8	(332)	80	+ 6.6
(700)	0	+ 1.2	(333)	30	— 4.7
(800)	20	+ 5.2	(441)	15	— 1.4
(900)	15	+ 5.6	(442)	10	— 1.0
(10, 0, 0)	0	+ 2.2	(443)	2	+ 1.4
(11, 0, 0)	0	— 0.34	(444)	70	+ 9.8
(110)	15	+ 1.5	(551)	40	— 4.0
(220)	20	+ 2.3	(552)	40	+ 4.8
(330)	15	+ 2.2	(553)	40	+ 4.0
(440)	100	+ 9.8	(554)	35	+ 4.0
(550)	35	+ 3.9	(510)	15	— 4.3
(660)	15	+ 2.1	(610)	7	— 3.6
			(720)	4	— 3.6
			(920)	10	— 4.1

Extensive observations were not made upon vanadinite. It is probable, however, that its structure closely simulates that of mimetite since the units of structures for the two substances differ but slightly in dimensions. The presence of the larger V^{+5} , in comparison with As^{+5} , results in a slight increase in the value of a .

Structural Characteristics of the "Apatite" Group.

The analyses of the crystal structures of pyromorphite and mimetite clearly show that these substances have structures similar to the one suggested by Mehmél for fluor-apatite. Since they are supposed to be isomorphous with fluor-apatite it might be thought that Náráy-Szabó's

1) F_{As} is assumed to be $.35 F_{Pb}$, $F_{Cl} = .2 F_{Pb}$ within the region considered.

structure for fluor-apatite is incorrect. An examination of his table of absolute intensity measurements for $(00l)$, $(h00)$ and $(hh0)$, however, indicates that his structure must be approximately correct. In particular the agreement between observed and calculated F values for (002) and (006) are decidedly best if the fluorine ions are on the reflection planes. Although there are some discrepancies between observed and calculated F values for $(hh0)$ the high intensities of (800) , (1200) , and (440) , leave but little doubt that the parameter values of the calcium ions are correctly determined. A structure simulating that of mimetite gives pronounced disagreement between observed and calculated F values for $(hh0)$. Irrespective then of the positions of the fluorine ions, Náray-Szabó's parameter values for the other atoms are probably correct. The distances of the calcium ions from the hexagonal screw axes, more-

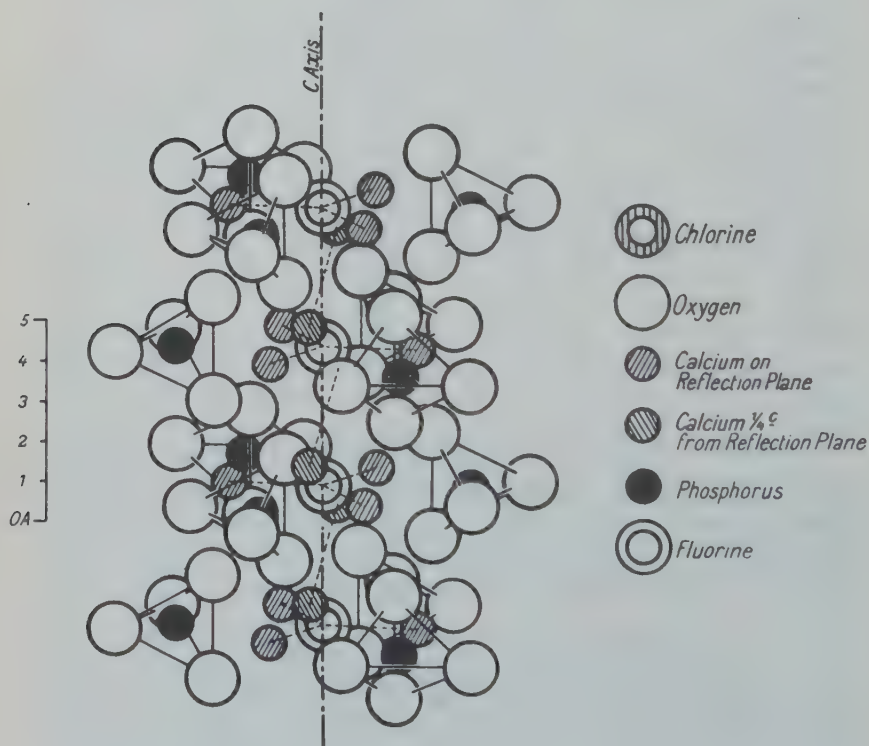


Fig. 1a. A partial representation of the structure of fluorapatite showing surroundings of the halogen atoms.

over, are approximately the same as the sum of the ionic radii of calcium and fluorine.

For the sake of clarity, it perhaps is best to discuss at this juncture the structural characteristics of the "apatite group", anticipating certain results obtained from examinations of chlor-, oxy-, and carbonate apatites. The atomic arrangements in mimetite and fluor-apatite are shown in part as Figure 1. The atomic surroundings are:

Fluor-Apatite	Mimetite
F^- or Cl^- 3 Ca^{+2}	Octahedron of 6 Ca^{+2}
P^{+5} tetrahedron of 4 O^{-2}	Tetrahedron of 4 O^{-2}
Ca_I^{+2} (on three fold axis) 9 O^{-2}	9 O^{-2}
Ca_{II}^{+2} (on reflection planes) 6 O^{-2}	6 O^{-2} and 2 Cl^-
and 1 F^-	Tetrahedron of 1 P^{+5} and 3 Ca^{+2} .
O^{-2} tetrahedron of 1 P^{+5} and 3 Ca^{+2}	

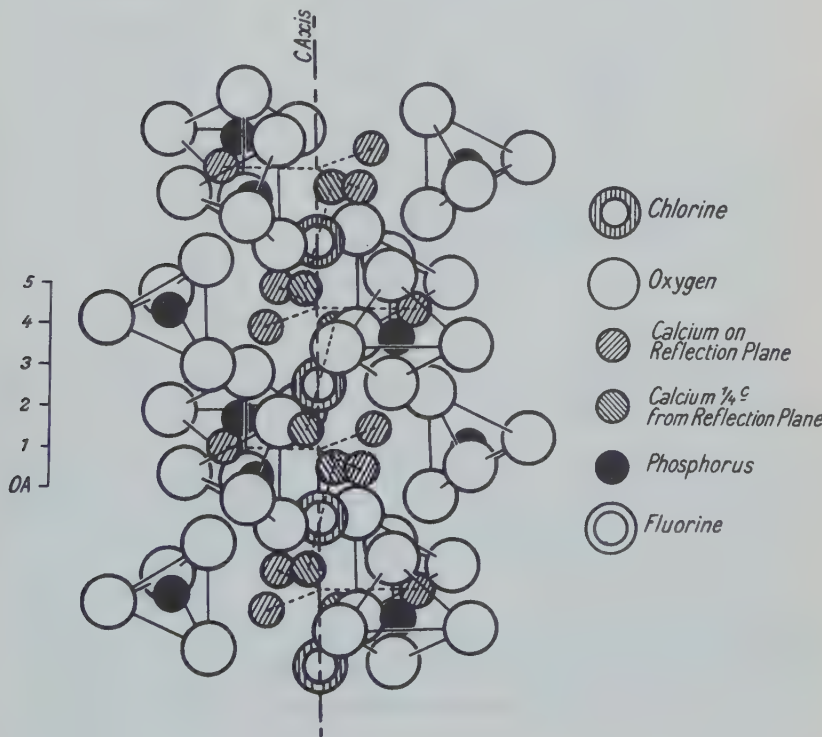


Fig. 1b. A partial representation of the structure of chlorapatite showing surroundings of the halogen atoms.

Microscopic neutrality is attained equally well by both structures, as it also is by the possible structure for a compound $Ca_{10}X^{-2}(PO_4)_6$ shown in part as Figure 2. Replacement in the mimetite structure of two uni-

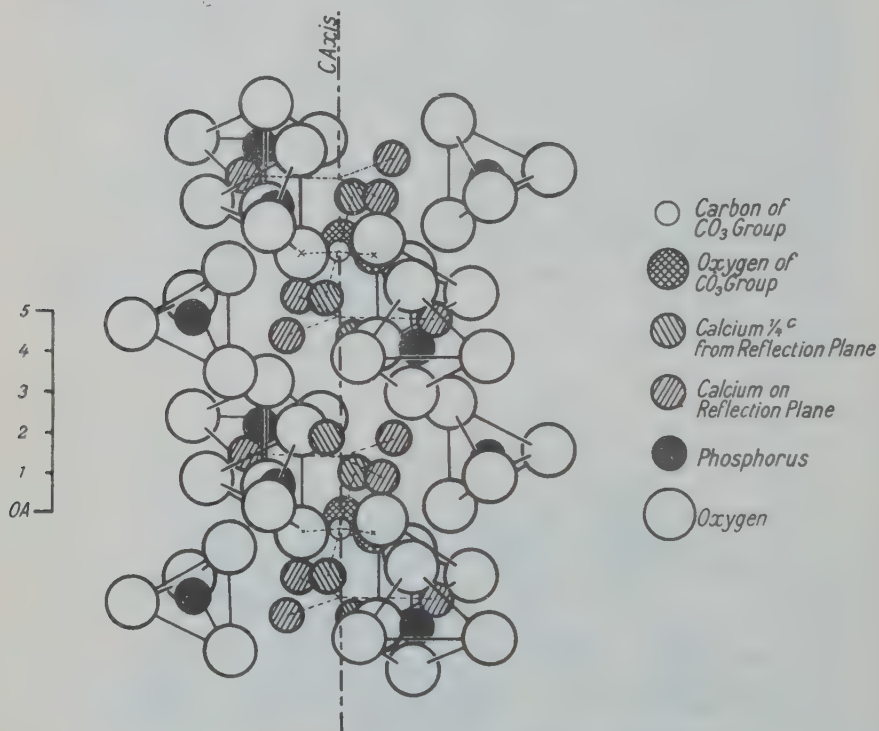


Fig. 2. A partial representation of the structure of $Ca_{10}CO_3(PO_4)_6$.

valent chlorine ions by a bivalent ion is accomplished by the filling of only half the available positions, $000, 00\frac{1}{2}$. The remaining positions can be occupied by uncharged groups, especially water molecules.

In no case is pronounced cleavage to be expected but compounds with the fluor-apatite structure or the structure of $Ca_{10}X^{-2}(PO_4)_6$ would be expected to give some indication of cleavage parallel to (001). Mimetite, vanadinite, and pyromorphite have no pronounced cleavage while fluor-apatite and dahllite each has moderate cleavage parallel to (001)¹.

1) C. Hintze, »Handbuch der Mineralogie«, I Pt. 4, p. 494, 1021, Leipzig 1924.

The Structure of Chlor-Apatite.

Chlor- and fluor-apatite are known to form a complete series of solid solutions¹⁾. In natural products, however, it is seldom that more than half of the fluorine is replaced by chlorine²⁾. Goniometric measurements upon natural products show that the axial ratio, $a : c$, decreases with increase in chlorine content. The observed limits of variation are $a : c = 1 : 0.7346$, for fluor-apatite, and $a : c = 1 : 0.7246$ for a specimen containing 2.06% *Cl* and 1.18% *Fl*³⁾. X-ray diffraction measurements⁴⁾ upon a mixed chlor-, fluor-apatite from Jumilla, Spain, containing about 0.6% *Cl*, gave $a = 9.41 \text{ \AA}$, $c = 6.88 \text{ \AA}$, in agreement with the above measurements.

The X-ray powder diffraction data obtained from one mixed chlor-apatite, containing 4.13% *Cl* and 0.17% *F*, are in part listed in Table VI. The dimensions of the unit of structure containing $2Ca_{10}(Cl \cdot X)_2(PO_4)_6$, *X* being possibly oxygen, or hydroxyl, are $c = 6.85 \pm 0.03 \text{ \AA}$, $a = 9.52 \pm 0.03 \text{ \AA}$. The intensities of the various interference maxima are best to be accounted for by an arrangement of the calcium and phosphate ions simulating that found by Naray-Szabo for fluor-apatite. In such an atomic arrangement the calcium ions on the reflection planes are 2.38 \AA from hexagonal screw axes. Since this value is markedly smaller than 2.80 \AA , the sum of the ionic radii of Ca^{++} and Cl^- , it is extremely improbable that the chlorine ions are on the reflection planes. If the atomic arrangement is similar to that of mimetite the Ca^{++} to Cl^- distances are 2.93 \AA , slightly greater than the expected values. That the latter indeed is the correct arrangement is rather strikingly shown by the type of intensity differences between fluor- and chlor-*x*-apatite, note Table VI. The replacement of fluorine at $00\frac{1}{2}$, $00\frac{3}{2}$ by chlorine at 000 and some unknown, but light, group at $00\frac{1}{2}$, most markedly affects the intensities of (*hkl*) with *l* even but not a multiple of four. The *F* values for various reflections of chlor-*x*-apatite listed in Table VI were calculated from the corresponding values for fluor-apatite as calculated by Naray-Szabo, introducing the changes caused by the differences in the positions of the halogen atoms.

It is to be noted that the value of *c*, 6.85 \AA , does not change upon replacement of fluorine in fluor-apatite by chlorine. Since the two

1) R. Nacken, loc. cit. See also, C. Doelter, »Handbuch der Mineralchemie«, 3 Pt. 1, Leipzig, 1918.

2) C. Hintze, loc. cit., p. 488.

3) P. Ramdohr, Jahrb. der Preuss. Geol. Landesanst. 40, 284. 1919.

4) H. Hentschel, Ctbl. Min. 1923, 600 Nr. 20.

Table VI.

Powder Photographic Data for Chlor-X-Apatite.

$$\sin^2 \theta = .00870 (h^2 + k^2 + hk) + .0126 l^2. (CuK\alpha_1.)$$

Chlor-X-Apatite					Fluor-Apatite			
Plane	$\sin^2 \theta$ exp.	$\sin^2 \theta$ calc.	Int. est.	F calc.	Number of planes	F calc.	Int., est. Náray- Szabó	Int., est. $H, J, M.$
101		.02130			12			
110		.02610		+ 14	6	+ 7	0	
200		.03480		— 36	6	— 42	1	.5
111	.0385	.03870	.5	— 30	12	— 30	1	.5
201		.04740		+ 17	12	+ 17	—	—
002	.0505	.05040	2.5	— 86	2	— 124	4.5	4
102		.05910		+ 24	12	— 12	1.5	1
120	.0625	.06090	1.5	— 18	6	— 23	2	1.5
210				— 52	6	— 57		
121	.0728	.07350	10	— 62	12	— 62		
211				— 92	12	— 92	> 10	> 10
112	.0775	.07650	> 10	+ 121	12	+ 87		
300		.07830		+ 126	6	+ 121	6	5
202	.0849	.08520	2.0	+ 3	12	— 30	4	4
301	.0912	.09090	1.5	+ 39	12	+ 39	1.5	1
220		.10440		— 15	6	— 20	—	
122	.1113		3.5	+ 61	12	+ 32	1.5	1
212				— 3	12	— 32		
130		.11310		+ 123	6	+ 118		
310				+ 3	6	— 2	4.5	3.5
221		.11700		— 22	12	— 22	—	
103		.12310		— 28	12	— 28	—	
131	.1265	.12570	.5	+ 24	12	+ 24	1	1.—.5
311				—	12	—		
302		.12870		+ 56	12	+ 28	—	
400		.13920		— 27	6	— 32	—	
113	.1415	.13950	.5	+ 25	12	+ 25	1	1.—.5
203		.14820		+ 30	12	+ 30	1	1.—.5
401		.15180		+ 12	12	+ 12	—	
222	.1551	.15480	5	+ 135	12	+ 108	4.5	4.5
132		.16350		— 16	12	— 43	3	2
312	.1632		2	— 25	12	— 52		
230		.16530		— 60	6	— 64	—	
320				—	6	—		
123	.1750	.17430	5	+ 42	12	+ 42	5	5
213				+ 60	12	+ 60		
231		.17790		+ 45	12	+ 45		
321				+ 38	12	+ 38	3	2.5

Table VI (continuation).

Chlor-X-Apatite					Fluor-Apatite			
Plane	$\text{Sin}^2 \theta$ exp.	$\text{Sin}^2 \theta$ calc.	Int. est.	F calc.	Number of planes	F calc.	Int., est. Náray- Szabó	Int., est. $H, J, M.$
140	.1810	.18270	2	+ 76	6	+ 71	3	2
410				+ 80	6	+ 75		
402	.1897	.18960	1.5	— 45	12	— 70	3	2
303		.19170		— 49	12	— 49	—	
411		.19530		+ 13	12	+ 13	—	
141				— 9	12	— 9	—	
004	.2068	.20160	2.5	+ 208	2	+ 204	3.5	3
104		.21030		+ 10	12	+ 6	—	
223		.21380		+ 12	12	+ 12	—	
322		.21570		— 14	12	— 38	1.5	1.5
232				— 2	12	— 26		
500		.21750		+ 14	6	+ 10	—	
133	.2280	.22650	1.—.5	— 20	12	— 20	1	1.—.5
313				— 36	12	— 36		
114		.22770		+ 29	12	+ 25	—	
204		.23640		— 11	12	— 15	—	

halogen atoms are at $00u$, $00u + \frac{1}{2}$, the value of c must be at least twice the diameter of the halogen atoms. For chlor-apatite, $\text{Ca}_{10}\text{Cl}_2(\text{PO}_4)_6$, or for a mixed chlor-apatite containing much more than 3.5% chlorine the value of c would be expected to be at least 7.24 Å, as it is observed to be for pyromorphite, mimetite, and vanadinite.

Pure chlor-apatite was prepared as microscopic hexagonal crystals by heating CaCl_2 with $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, in proportions corresponding to the formula to about 1400° C. The diffraction data obtained from this material indicate that the dimensions of the unit of structure differ but slightly from those of chlor-*x*-apatite, $c = 6.85$ Å, $a = 9.52$. The structure, as shown by the intensities of reflections, is similar to that of mimetite. It would thus seem that the chlorine ions, in chlor-apatite, either occupy somewhat less than their normal volumes, or are somewhat displaced from the hexagonal screw axes of the remainder of the structure.

It is probable that a compound, chlor-fluor-apatite, $\text{Ca}_{10}\text{ClF}(\text{PO}_4)_6$, can be considered as existing with an ordered arrangement of the chlorine and fluorine atoms. The relationship of chlor-fluor-apatite, chlor- and fluor-apatite is similar to that of dolomite, magnesite, and calcite. The appearance of such compounds in series of solid solutions can be explained as arising from the large differences in the radii of the varying ions;

the radii for the above cases being Cl^- , 1.84 Å; F^- , 1.36 Å; Mg^{++} , 0.65 Å; Ca^{++} , 0.99 Å. If the varying ions differ but slightly in radii, their distribution is probably a random one among the positions available. Such a case, the usual solid solution in which ions of equal charge vary, is but a special case of the more general principle of "variate atom equi-points" recognized by Barth and Posnjak¹).

The Structure of Hydroxy-Apatite, Oxy-Apatite, Tricalcium Phosphate Hydrate, and the Apatite-Like Compound of Bone.

Powder diffraction photographs of the substances listed in the title are reproduced in Figure 3, together with that of fluor-apatite. The lattice dimensions, Table II, are approximately the same for all of these compounds as also are the intensities of reflections. Nevertheless, each diffraction pattern is sufficiently distinctive to permit its use for the identification of the various substances in mixtures and natural products. (Note differences in relative positions of the two most intense reflections (112) and (211) (121).)

It is to be expected that the diffraction patterns of hydroxy- and fluor-apatite should be closely similar since the ionic radii of F^- and OH^- are approximately the same. The other compounds, however, are indeed strange bedfellows whose compatibility is to be explained only by the structural peculiarities of the apatite group discussed above. Their formulas can be written as:

$Ca_{10}O(PO_4)_6$	Oxy-apatite
$Ca_{10}(CO_3)(H_2O)(PO_4)_6$	Bone
$Ca_9(H_2O)_2(PO_4)_6$	Tricalcium phosphate hydrate
$Ca_{10}(OH)_2(PPO_4)_6$	Hydroxy-apatite.

Oxy-apatite and bone have structures simulating that of $Ca_{10}X^{-2}(PO_4)_6$ shown as Figure 2. Since bone is formed in aqueous systems at low temperatures it is probable that one molecule of water of hydration is present in the unit of structure. Microscopic neutrality and close packing can attain if the plane of the CO_3^{--} ion is perpendicular to the hexagonal screw axis at 000. Such an arrangement, of course, lowers the crystal symmetry.

Tricalcium phosphate hydrate can be considered as formed from fluor-apatite by replacement of fluorine ions at $00\frac{1}{2}$, $00\frac{3}{2}$, by the larger H_2O molecules at 000, $00\frac{1}{2}$. In order for the structure to remain neutral

1) J. Wash. Acad. Sci. 21, 255, 1931. We gratefully acknowledge the privilege of having been allowed to read in manuscript, "The Crystal Structure of Lithium Ferrite", by Drs. Posnjak and Barth.

it is necessary for one-tenth of the calcium ions to be removed. It would be improbable that water molecules could be in the positions thus left vacant since their apparent diameters are much greater than that of Ca^{++} . For this reason it is probable that the composition of the hydrate of tricalcium phosphate which forms solid solutions with hydroxy-apatite can best be represented by the formula $Ca_9(H_2O)_2(PO_4)_6$ or $Ca_3(PO_4)_2 \cdot 2/3 H_2O$. This hydrate upon heating to constant weight at $900^\circ C$ loses water, yielding an anhydrous substance whose diffraction pattern is markedly different from that of apatite. This anhydrous material, probably $Ca_3(PO_4)_2$, gives the same diffraction pattern as the mineral martinitite previously described as $Ca_6H_2(PO_4)_4 \cdot 3/2 H_2O$.

We do not consider it possible, on the basis of our diffraction data, to decide whether the structure of hydroxy-apatite is similar to that of apatite or of mimetite.

Summary.

A study has been made of the crystal structures of the compounds forming the "apatite-group". Structural reasons have been deduced accounting for the apparent isomorphous replacement of fluorine ions by carbonate, hydroxy, sulphate, and silicate groups and by oxygen, chlorine, bromine, or iodine ions. A rational explanation is thus possible for the occurrence of the various poorly defined mineral components of phosphate rock.

The probable existence of a compound $Ca_{10}ClF(PO_4)_6$ is pointed out and the structure of a compound approximating this composition is deduced. A structural reason is given for the limited replacement of fluorine by chlorine in natural fluor-apatite.

Pyromorphite, $Pb_{10}Cl_2(PO_4)_6$, mimetite, $Pb_{10}Cl_2(AsO_4)_6$, vanadinite, $Pb_{10}Cl_2(VO_4)_6$, and chlor-apatite, $Ca_{10}Cl_2(PO_4)_6$ have crystal structures similar to that suggested by Mehmél for fluor-apatite. The structure of fluor-apatite and possibly hydroxy-apatite is that determined by Náráy-Szabó for fluor-apatite.

The X-ray powder diffraction photographs of oxy-apatite, $Ca_{10}O(PO_4)_6$, a hydrate of tricalcium phosphate, $Ca_9(H_2O)_2(PO_4)_6$, and a phosphate compound of bone, $Ca_{10}(CO_3)(H_2O)(PO_4)_6$ differ but slightly from those of hydroxy- and fluor-apatite. It is probable, however, that these compounds more closely simulate pyromorphite in structure. There are structural reasons for supposing that the hydrate of tricalcium phosphate has the composition indicated above and that the phosphate compound of bone is hydrated.

Received November 17th, 1934.

Silicate structures of the cristobalite type:

II. The crystal structure of Na_2CaSiO_4 .

By

Tom. F. W. Barth and E. Posnjak in Washington D. C.

1. Introduction.

The crystal structure of the compound Na_2CaSiO_4 has been investigated by Wyckoff¹). He proposed an atomic arrangement without, however, attempting to calculate any of the several parameters which determine this arrangement. In the present study a complete analysis of the X-ray diffraction data has been carried out, and this resulted in the conclusion that the actual structure of Na_2CaSiO_4 differs somewhat from the one proposed by Wyckoff.

Before, however, presenting the arguments for the modified structure it may be stated that the direct X-ray data obtained by Wyckoff on this compound have been confirmed in all essentials²). The present measurements give for the length of the edge of the unit cube containing four molecules of Na_2CaSiO_4 the value $a_0 = 7.48 \text{ \AA} \pm 0.04$ (see table I). The calculated density is 2.80, while the direct determination made by H. E. Merwin (quoted by Wyckoff, op. cit. p. 420) gave it the value 2.79.

2. Determination of the space group.

The similarity of the character of the X-ray reflections obtained from Na_2CaSiO_4 with those of α -carnegieite makes it possible to place the same limitations on the space groups which need to be considered in this case. As the arguments remain the same, the reader is referred to the preceding paper (Z. Krist. 81, 135,) and it need only be stated that $(Na_2CaSiO_4)_4$ apparently has the symmetry of either $F 23$ or $F \bar{4}3m$.

The only possible equipoints within these two space groups are the following: 4b, 4c, 4d, 4e, and 16a. Consequently the 8 sodium ions

1) R. W. G. Wyckoff and G. W. Morey, Am. J. Sci. 12, 449. 1926.

2) We are indebted to Dr. G. W. Morey of this Laboratory for a preparation of Na_2CaSiO_4 for the present investigation.

have to be divided into two groups of four, and these together with the calcium and silicon ions will occupy any and all of the positions 4b, 4c, 4d, and 4e.

Beginning with the work of W. L. Bragg it has in recent years become a well-established fact that in silicates the silicon is always surrounded by four oxygens which are arranged in the corners of a tetrahedron. Applied to the present case this would mean that the only probable positions for the silicon atoms are either 4b, or 4d. Thus the following six possible arrangements require consideration:

	1	2	3	4	5	6
4 Si:	4 b	4 b	4 b	4 d	4 d	4 d
4 Ca:	4 c	4 e	4 d	4 c	4 e	4 b
8 Na:	4d, 4e	4c, 4d	4c, 4e	4b, 4e	4b, 4c	4c, 4e

The oxygens must be located in 16a, but since this position is determined by a parameter, u , the value of which has to lie within the limits 0.10 and 0.16 in order to give reasonable interatomic distances, it means that all six possibilities listed above have to be tested in combination with various values of u .

Calculations for all six cases have been made and it was found that the arrangements 1, 2, and 3 always give relatively strong intensity values for 240 (2), 224 (2), 100 (6), none of which has been observed. For arrangements 4 and 5 the calculations show that 113 should be much stronger than 133 and 115 for all values of the parameter of the oxygen ions; the photograph, however, shows that this is not the case. The only remaining possible arrangement in this space group therefore is arrangement 6. In table I are given the observed intensities and also the theoretical intensities calculated for arrangement 6. The value of the parameter, u , is taken as 0.14. The comparison of the calculated and observed values shows that the agreement is not entirely satisfactory. Especially conspicuous is the discrepancy encountered in the fourth order reflection from 100; this is a relatively strong line in the spectrogram, whereas according to our calculation it should be a relatively weak one. It might be thought that this discrepancy would be remedied by choosing a different value for the parameter, u . However, it becomes obvious from table II, in which the intensities of reflections from 120 (2), 135 (1), 130 (1), and 100 (4) for various values of u have been compiled, that the observed intensities cannot be reproduced accurately by the present arrangement, regardless of the values of the parameter, u .

Table I.

X-ray diffraction data from Na_2CaSiO_4 , and calculated intensities from arrangements 4c, 4e, 4b, 4d, 16a of the space group $F \bar{4}3m$. (Mo- K_α -radiation, $\lambda = 0.710 \text{ \AA}$.)

Planar spacing	Intensities		Indices	a_0
	Estimated	Calculated $F \bar{4}3m$		
4.33	3	3.4	111 (1)	7.50
2.64	10	10.0	110 (2)	7.47
2.50	0.5	0.0	122 (1)	7.50
2.36	0.5	0.0	013 (1)	7.47
2.26	0.5	0.2	113 (1)	7.50
2.155	1	1.3	111 (2)	7.47
1.865	4	0.8	100 (4)	7.465
1.74	0.5	1.1	133 (1)	7.46
1.525	6	6.0	112 (2)	7.477
1.439	1	0.1	111 (3)	7.485
			115 (1)	
1.321	3	3.5	110 (4)	7.479
1.263	1	0.7	135 (1)	7.479
1.181	2	2.5	130 (2)	7.477
1.139	0.5	—	335 (1)	7.470
1.081	0.5	—	111 (4)	7.495
			117 (1)	
1.043	0.5	—	155 (1)	7.462
0.999	1	—	123 (2)	7.490

Table II.

Effect of the value of parameter, u , on the intensities of certain reflections.

$u =$	Calculated intensities				Observed
	0.10	0.125	0.14	0.167	
120 (2)	0.0	0.1	0.2	0.7	0
135 (1)	0.4	0.9	0.7	0.1	1
130 (2)	4.0	3.1	2.5	2.0	2
100 (4)	1.0	0.7	0.9	1.6	4

Thus all possibilities of point systems based on a face-centered space lattice have been tested and found inadequate to account accurately for the observed intensities. This result makes probable the assumption that the actual atomic arrangement of Na_2CaSiO_4 is based on a simple cubic lattice. However, such an arrangement will have to approach very

closely the face-centered one listed above under number 6, which we shall designate as the approximate structure of Na_2CaSiO_4 . With the help of the assumption of an underlying simple lattice, we shall now modify this approximate structure in such a way as to obtain a closer agreement between observed and calculated intensities.

It has already been stated in the previous paper on α -carnegieite (op. cit.), which presents a parallel case, that the cubic space groups $P4_14$ and $P2_14$ are the only ones to give rise to an atomic arrangement which for certain values of the different parameters would become identical with a face-centered arrangement corresponding to the above-mentioned approximate arrangement for Na_2CaSiO_4 . Calculations showed, however, that no arrangement in $P4_14$ is capable of improving the intensities over those of the approximate arrangement, and thus, as also was true in the case of α -carnegieite, an arrangement in $P2_14$ seems to be the only remaining possibility. This space group has only two sets of equipoints: 12 general positions with parameters, x , y , z , and $4f$ with the parameter, u . An atomic arrangement identical with the approximate arrangement of Na_2CaSiO_4 is obtained by locating 12 oxygens in the general positions with parameters, $x = 225^\circ$, $y = 225^\circ$, $z = 45^\circ$; 4 oxygens in $4f$ with the parameter, $v = 45^\circ$; and all the cations (4 Ca , 4 Si , 4 $Na + 4 Na$) in $4f$ with parameter values 0° , 90° , 180° , and 270° respectively. Now a complete survey of this region of the point system was made by keeping the cations, which have the greatest scattering power, relatively close to the afore-mentioned positions, whereas the oxygens, which have a smaller scattering power, were allowed to deviate considerably from the positions determined by the approximate arrangement. In this way it was finally found that the best agreement is obtained by using the following values:

$$\begin{aligned} Ca & \text{ in } 4f \ u_1 = -2.5^\circ \\ Si & \text{ in } 4f \ u_2 = 91^\circ \\ Na_I & \text{ in } 4f \ u_3 = 180^\circ \\ Na_{II} & \text{ in } 4f \ u_4 = 270^\circ \\ O_I & \text{ in } 4f \ v = 48^\circ \\ O_{II} & \text{ in 12 general positions:} \\ & x = 200^\circ, y = 240^\circ, z = 80^\circ. \end{aligned}$$

With the above parameter values a calculation of the intensities of all possible lines resulting from the Na_2CaSiO_4 structure was made. The intensities were taken to be proportional to

$$I = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} j F^2$$

using the F -values from Bragg and West's curves; the results are given in table III and the agreement with the observed intensities confirms

Table III.
Intensity data from Na_2CaSiO_4 .

All possible faces with larger spacing than 1.5 Å have been listed. Among faces with smaller spacings only those that would reflect in a face-centered lattice have been considered.

Indices	Calculated	Observed	Indices	Calculated	Observed
011	0.4	—	411	0.3	—
111	2.8	3	033		
002	0.0	—	133	0.5	0.5
021	0.3	—	024	0.2	—
201			420		
211	0.1	—	124		
220	10.0	10	421	0.1	—
221	0.7	0.5	233	0.1	—
031	0.4	0.5	224	7.3	6
013			333		
113	0.2	0.5	115	0.4	1
222	0.6	1	440	2.7	3
023	0.3	—	135	0.6	1
203			244	0.0	—
123			600		
213	0.4	—	260		
400	2.9	4	062	3.5	2
041					
401	0.4	—			
223					

the correctness of the proposed structure. The probable errors in the parameter values can be estimated to lie within $\pm 5^\circ$ for the oxygen ions and $\pm 3^\circ$ for the cations.

A remarkable feature in the Na_2CaSiO_4 structure is the finding that both Si and Ca have coordination number four; they form a silicon-calcium-oxygen chain which directly corresponds to the silicon-aluminum-oxygen chain in α -carnegieite. The distance $Si-O$ is 1.56 Å, and for three of the four oxygens surrounding Ca the distances $Ca-O$ are 2.07 Å, whereas for the fourth oxygen the distance $Ca-O$ is 1.90 Å. The sodium ions fill all the empty interstices in the lattice; they have the coordination number 12, and a very large apparent sphere of action ($Na-O = ca.$ 3.1 Å). As far as the authors are aware this is the first time that calcium in silicates has been observed with the coordination number four.

Summary.

In agreement with an earlier examination of the crystal structure of the isotropic compound Na_2CaSiO_4 it was found that the length of the edge of the unit cube containing four molecules of Na_2CaSiO_4 is $a_0 = 7.48 \pm 0.01 \text{ \AA}$; calculated density 2.80. The complete evaluation of the powder data results in the conclusion that Na_2CaSiO_4 has the space group $P2_14$ with 4 Ca , 4 Si , 4 Na_I , 4 Na_{II} , and 4 O_I all in positions of 4f with parameters $— 2.5^\circ, 91^\circ, 180^\circ, 270^\circ, \text{ and } 48^\circ$, respectively. The remaining 12 O_{II} are in general positions with parameters $x = 200^\circ$, $y = 240^\circ$, and $z = 80^\circ$.

Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington,
November 1931.

Received December 7th, 1931.

Silicate structures of the cristobalite type:

III. Structural relationship of high-cristobalite, α -carnegieite, and Na_2CaSiO_4 .

By

Tom. F. W. Barth and E. Posnjak in Washington D. C.

(With 4 figures.)

X-ray investigations of high-cristobalite (SiO_2), α -carnegieite ($NaAlSiO_4$), and Na_2CaSiO_4 have brought out an interesting and, so far, rather unusual similarity in the crystal structures of these chemically very different silica compounds. Since none of these compounds was obtainable in single, faceted crystals, X-ray diffraction measurements on powders and a few optical determinations constituted the total experimental material. However, owing to advances made in recent years in the determination of the structure of crystals, our general knowledge of the structure of silicates has been so much extended, that even with the limited data which were available we feel certain that all the essential features of these structures have been established.

Cristobalite and carnegieite are at ordinary temperature optically anisotropic; both undergo, however, inversions, at *ca.* 250° C and 695° C respectively, at which temperatures each changes into an isotropic modification. The compound Na_2CaSiO_4 is isotropic at ordinary temperatures. In this paper we shall be concerned only with the structural relations of these three cubic crystals. Their close similarity will be readily observed by examination of the data in table I containing the interplanar distances and intensities obtained with these three compounds. However, before any comparison of their atomic arrangements can be made, a few words must be said about the structure of each of these compounds.

High-cristobalite¹⁾ crystallizes in the space group $P2_13$ with eight molecules of SiO_2 in the unit cube. The length of the edge of the cube is 7.42 Å. In this structure there are two groups of structurally

1) Tom. F. W. Barth, Am. J. Sci. **23**, 1932.

equivalent silicon ions: Si_I in 4f with parameter, u_1 , and Si_{II} in 4f with parameter, u_2 ; further, two groups of structurally equivalent oxygen ions: O_I in 4f with parameter, v , and O_{II} in the twelve general positions of $P2_13$. The atomic positions are determined by the following six parameter values:

$$u_1 = 0.255; u_2 = -0.008; v = 0.125; \\ x = 0.660, y = 0.660, z = 0.062.$$

α -carnegieite¹⁾ also crystallizes in the space group $P2_13$ and has four molecules of $NaAlSiO_4$ in the unit cube. The length of the edge of the cube is 7.37 Å. The silicon ions occupy the same positions as Si_I in cristobalite: 4f with parameter u_1 , and the positions of the aluminum ions correspond to those of Si_{II} in the cristobalite structure: 4f with parameter u_2 . The sodium ions are located in 4f with parameter u_3 . All the oxygens in $NaAlSiO_4$ correspond geometrically to the oxygens in cristobalite. The atomic positions are determined by the following seven parameter values:

$$u_1 = 0.258; u_2 = 0.000; u_3 = 0.745; \\ v = 0.125; x = 0.660, y = 0.645, z = 0.056.$$

Na_2CaSiO_4 ²⁾ also crystallizes in the space group $P2_13$ with four molecules of Na_2CaSiO_4 in the unit cube. The length of the edge of the cube is 7.48 Å. The atomic arrangement in this compound is similar to that encountered in high-cristobalite and α -carnegieite. The calcium ions in Na_2CaSiO_4 take the place of the aluminum ions in α -carnegieite and the extra four sodium ions in Na_2CaSiO_4 occupy the only remaining empty spaces in the lattice: 4f with parameter u_4 . The rest of the ions accord directly with the corresponding ions in the α -carnegieite structure. This arrangement is determined by the following eight parameter values:

$$u_1 = 0.258; u_2 = -0.007; u_3 = 0.750; u_4 = 0.500; \\ v = 0.134; x = 0.555; y = 0.667; z = 0.222.$$

Comparison of atomic arrangements.

In all silicates which have been studied so far it was found expedient to consider that the main framework of their structures consists of large oxygen anions which are held together by small cations, chiefly silicon and aluminum. This idea was originated some years ago by W. L. Bragg and since has repeatedly proved a most useful guide in deter-

1) See first part of this series, Z. Krist. 81, 135. 1930.

2) See second part of this series, Z. Krist. 81, 370. 1931.

minations of the crystal structure of silicates. It proved equally useful in the present cases, and a comparative description of the atomic arrangements found in these compounds, which are apparently so different chemically, will bring out very clearly their close relation.

Figs. 1 and 2 represent the unit cubes of high-cristobalite and α -carnegieite. It will be readily seen that the eight silicon ions in the cristo-

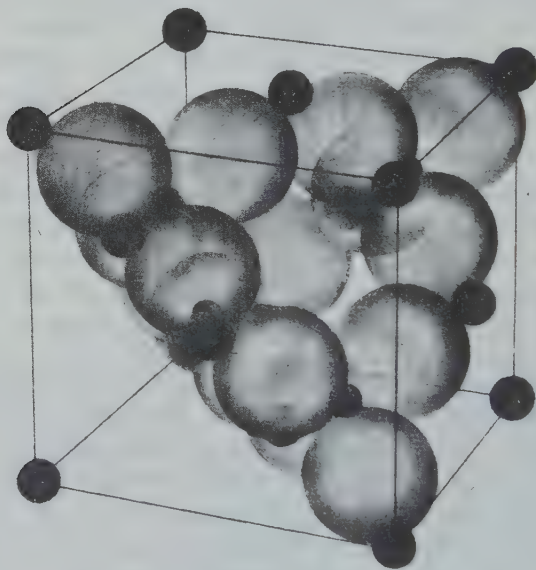


Fig. 1. The unit of the high-cristobalite structure. The large transparent balls represent oxygen ions, and the small black ones silicon ions, bringing out their relative sizes. The positions of the ions are very slightly displaced to give the structure a more regular arrangement than actually exists.

balite unit correspond to the four silicon plus the four aluminum ions in the α -carnegieite unit. The silicon as well as the aluminum ions are surrounded in each case by four oxygens which are placed in the corners of a nearly regular tetrahedron. The distance $Si-O$ is 1.63 \AA both in cristobalite and in α -carnegieite; the distance $Al-O$ in the latter compound is 1.73 \AA . The lengths of the edges of the unit cubes of these two substances are found to be nearly the same: high-cristobalite 7.17 \AA and α -carnegieite 7.37 \AA (at 500° and 750° respectively).

By extending in space the units shown in Figs. 1 and 2 it will not be difficult to realize that the essential features of these structures are the above-mentioned tetrahedra, which are linked together so as to form continuous oxygen-silicon (aluminum) chains, running parallel to the directions of the six 2-fold axes in a holohedral cubic crystal. Parts of these chains projected on the 001 face are shown in Fig. 3. It is quite obvious that

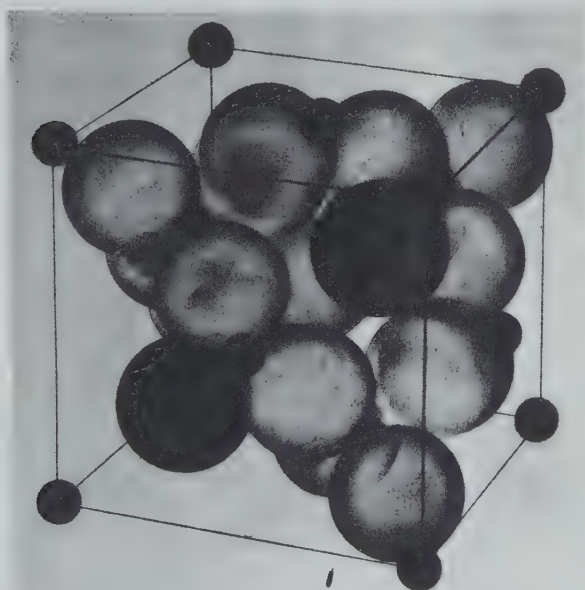


Fig. 2. The unit of the α -carnegieite structure. The large transparent balls represent oxygen ions, the large black balls sodium ions, and the small black ones aluminum and silicon ions (the aluminum ions are drawn slightly larger than the silicon ions) and show approximately their relative sizes. The positions of the ions are very slightly displaced to give the structure a more regular arrangement than actually exists.

not all the space is occupied by these chains, and the intersections formed by such parallel chains running in different crystallographic directions leave open channels. These channels are empty spaces in the structure of high-cristobalite which has, therefore, what is usually understood by the term, an "open structure". In α -carnegieite, however, as we shall see below, some of these empty spaces are filled by the entry of an ad-

ditional number of ions into the structure; and we shall see later also that further additional ions, filling the remaining open spaces, convert this structure into one which approaches "close packing" in the compound Na_2CaSiO_4 .

The structure of high-cristobalite, as we have just said, may thus be described as consisting of chains made up of silicon-oxygen tetrahedra. In α -carnegieite alternately every other silicon is replaced by aluminum, which, similar to the silicons, is also surrounded by oxygens

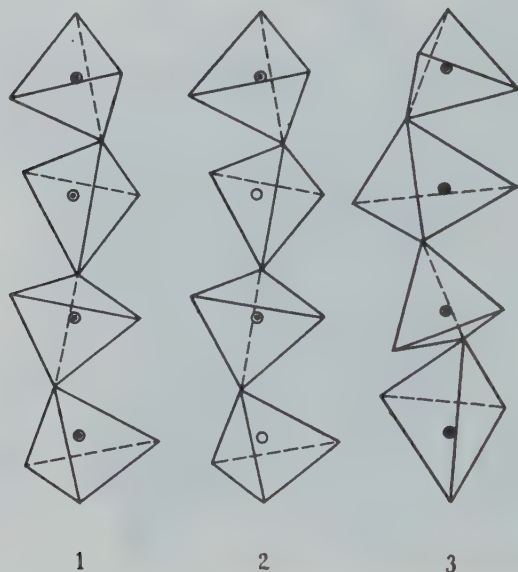


Fig. 3. Parts of the cation-oxygen chain projected on a 001-face in (1) high-cristobalite, (2) α -carnegieite, and (3) Na_2CaSiO_4 . Silicon ions: ringed circles. Aluminum ions: open circles. Calcium ions: solid circles. The oxygen ions are located in the corners of tetrahedra which are indicated by construction lines.

placed in the corners of a nearly regular tetrahedron; thus we have here chains of silicon-oxygens-aluminum-oxygens . . . Each replacement of a silicon by an aluminum ion results in a decrease of an electropositive valence, and, to balance the electronegative charges of the oxygens, additional cations are required. Thus in α -carnegieite the replacement of four silicon ions by four aluminum ions per structural unit necessitates the presence of four additional electropositive charges in its structure; these are the four sodium ions which are readily accommodated in the structure of α -carnegieite by entering certain positions in some

of the open spaces left by the chain formations. Each of these sodium ions is surrounded by 12 oxygens, and the distance $Na-O$ was found to average 3.0 \AA ¹⁾.

The compound Na_2CaSiO_4 is structurally very closely related to α -carnegieite and high-cristobalite as is clearly brought out by the striking similarity of their X-ray diffraction patterns, the measurements of which are given in table I. By the transition from the α -carnegieite structure to that of Na_2CaSiO_4 four aluminums are replaced by four calciums (corresponding to the replacement of silicon by aluminum in the case

Table I. X-ray powder data from high-cristobalite, α -carnegieite, and Na_2CaSiO_4 . ($Mo-K_\alpha$ radiation, $\lambda = 0.710 \text{ \AA}$)

Indices	Spacings in \AA			Intensities		
	High-cristobalite (500°)	α -carnegieite (750°)	Na_2CaSiO_4	High-cristobalite	α -carnegieite	Na_2CaSiO_4
111 (1)	4.15	4.29	4.33	10 +	10 +	3
211 (1)	2.92	—	—	0.5	—	—
110 (2)	2.53	2.61	2.64	8	9	10
221 (1)	—	—	2.50	—	—	0.5
013 (1)	—	—	2.36	—	—	0.5
113 (1)	2.17	2.23	2.26	1	0.5	0.5
111 (2)	2.07	2.13	2.155	3	3	1
023 (1)	1.99	—	—	0.5	—	—
100 (4)	1.795	1.845	1.865	0.5	1	4
411 (1)	1.69	—	—	0.5	—	—
133 (1)	1.641	1.690	1.71	6	4	0.5 —
120 (2)	—	1.645	—	—	0.5 —	—
112 (2)	1.460	1.500	1.525	5	6	6
111 (3)	1.380	1.415	1.439	2	2	1
115 (1)						
110 (4)	1.266	1.300	1.321	3	3	3
135 (1)	1.210	1.243	1.263	3	2	1
130 (2)	1.131	1.163	1.181	2	2	2
335 (1)	1.090	—	1.139	0.5 —	—	0.5 —
111 (4)	1.030	1.061	1.081	0.5 —	0.5	0.5
155 (1)	1.001	—	1.043	1 —	—	0.5 —
117 (1)						
230 (2)	—	1.024	—	—	0.5	—
123 (2)	0.957	0.980	0.999	1 —	1	1
355 (1)	0.930	0.957	—	1 —	0.5	—
137 (1)						
a_0	7.17 \AA	7.37 \AA	7.48 \AA			

1) Closest approach of Na to O is 2.60 \AA .

of high-cristobalite $\rightarrow \alpha$ -carnegieite) and each calcium is tetrahedrally surrounded by four oxygens. We have thus a framework consisting of tetrahedra arranged in continuous chains: silicon-oxygens-calcium-oxygens . . .; part of such a chain is shown in Fig. 3. The distance of $Si-O$ is here approximately 1.56 Å and that of $Ca-O$ about 2.07 Å. This seems to be the first compound in which Ca is found to have a coordination number of only 4. As would be expected, the radius of Ca^{2+} is in this case considerably smaller than is found for Ca^{2+} with the usual higher coordinations¹); though a radius, when calculated in the customary way, of 0.75 Å is possibly somewhat smaller than expected.

With the replacement of the trivalent aluminum ions by divalent calcium ions in the framework of this structure, four additional electro-positive charges must enter the structural unit to balance the electro-negative charges. This is accomplished by the four additional sodium ions in the structure of Na_2CaSiO_4 which take up the last four available positions in the remaining open spaces of the α -carnegieite structure. Like the other sodium ions, these also enter in the coordination number 12, and the distance $Na-O$ is on the average 3.10 Å²). In the structure of Na_2CaSiO_4 all available atomic positions are thus occupied, and it therefore approaches "close packing". Owing to the many atoms present it was not practical to draw a picture of the atomic arrangement as in the preceding two structures, but a diagrammatic arrangement is shown in Fig. 4.

The structural relations of high-cristobalite, α -carnegieite, and Na_2CaSiO_4 which have been discussed may be briefly surveyed from a tabulation of the atomic arrangements in the unit cube of each of these compounds given in table II. It will be seen at a glance that in high-cristobalite eight possible atomic positions are unoccupied, giving this substance a typically "open structure" consisting of a three-dimensional network of chains composed of silicon-oxygen tetrahedra. Simultaneously with the replacement of four silicons per structural unit in the first case by aluminum and in the second by calcium ions ($Si^{4+} \rightarrow Al^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$), first four sodiums enter the structure, resulting in α -carnegieite, and then four additional sodium ions enter, filling the remaining available positions and resulting in the structure of the compound Na_2CaSiO_4 .

The "open" character of the high-cristobalite structure is also revealed by the small change in the dimensions of the unit cube which

1) For discussion and values of interatomic distances in relation to coordination number see W. H. Zachariasen, Z. Krist. 80, 137. 1931.

2) Closest approach of Na to O is 2.47 Å.

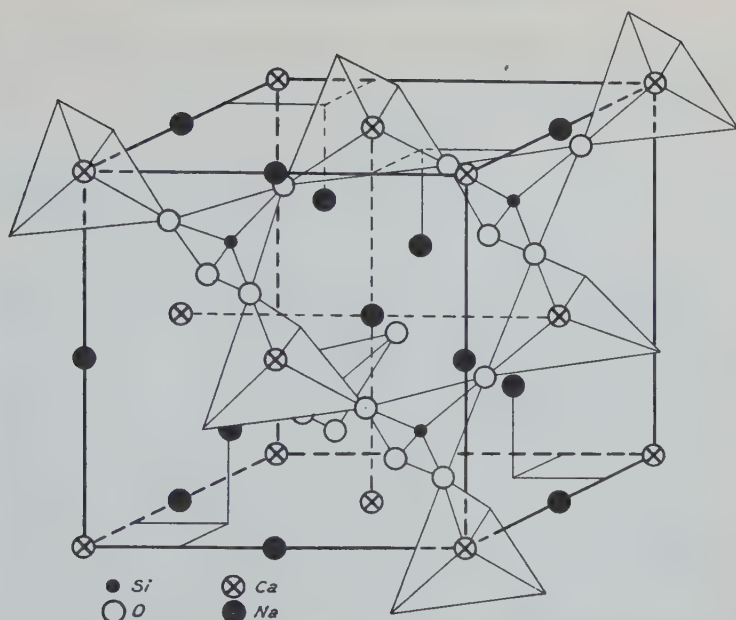


Fig. 4. Diagrammatic representation of the unit of structure of $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$. To avoid confusion some of the ions in the plane of the back face of the cube are left out; all the other ions belonging to the unit cube are shown. Construction lines indicating the tetrahedral arrangement of oxygens surrounding silicon and calcium are drawn around a part of them to bring out the resulting chain formations. The positions of the cations are very slightly modified, but the oxygen ions are placed in their actual positions.

Table II. Leptologic relations of high-cristobalite, α -carnegieite, and $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$.

Equipoints with parameters	High-cristobalite	α -carnegieite	$\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$
4f	vacant	vacant	Na_4
$u_4 =$	—	—	0.500
4f	vacant	Na_4	Na_4
$u_2 =$	—	0.745	0.750
4f	Si_4	Si_4	Ca_4
$u_3 =$	-0.008	0.000	-0.007
4f	Si_4	Al_4	Si_4
$u_1 =$	0.255	0.258	0.258
4f	O_4	O_4	O_4
$v =$	0.125	0.125	0.135
12 general	O_{12}	O_{12}	O_{12}
$x =$	0.660	0.660	0.555
$y =$	0.660	0.645	0.667
$z =$	0.062	0.056	0.222

the entrance of the large sodium ions brings about. The lengths of the edges of the unit cells are: high-cristobalite 7.17 Å, α -carnegieite 7.37 Å, and Na_2CaSiO_4 7.48 Å¹⁾.

Conclusions.

In the preceding discussion it has been shown that α -carnegieite ($NaAlSiO_4$) and Na_2CaSiO_4 , which from the chemical standpoint represent apparently very different compounds, are structurally very closely related; and what is more, their structure is directly derived from one of the forms of silica, namely, high-cristobalite. No doubt further studies will show the existence of other silicates belonging to this series. Similarly it may be expected that other series of silicates, each structurally directly related to one of the many other modifications of silica, will be found. In fact an advance notice has recently been made by E. Schiebold²⁾ that his study of the structure of nephelite, which is soon to be published, resulted in the finding that it is closely related to the structure of tridymite. Such findings are the outgrowth of the work of W. L. Bragg and his co-workers, who not only discovered what may be called the fundamental units of silicates, the silicon-oxygen tetrahedra, but found and called attention to the different ways in which these units are in some cases linked together.

In conclusion it may also be of interest to point out that the mutual relation of the three compounds discussed in this paper is similar to that existing among different members of the amphibole family. B. E. Warren³⁾ has shown that the general formula of an amphibole is:



In the ideal tremolite, $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$, one of the X-positions is therefore left vacant, but in the hornblende, Na-ions have entered into the empty spaces of the X-position; simultaneously Si in the Z-positions is partly replaced by Al in order to balance the valences. Since the same relation thus exists between tremolite and hornblende as between high-cristobalite and α -carnegieite, and further between α -carnegieite and

1) The same relation should manifest itself in the refractive indices of these different compounds. Unfortunately, the refractive indices of high-cristobalite and α -carnegieite are not accurately known. It is reasonably certain, however, that their values would not be greatly different from those of the respective low temperature modifications (anisotropic) which have approximately an average refractive index of 1.48 and 1.51 respectively; that of Na_2CaSiO_4 was given by G. W. Morey (G. W. Morey and N. L. Bowen, J. Soc. Glass Techn. 9, 226. 1925) as 1.57.

2) E. Schiebold, N. Jb. Min. 64 A, 251. 1931.

3) B. E. Warren, Z. Krist. 72, 493. 1929.

Na_2CaSiO_4 , it appears reasonable to assume that mixed crystals of cristobalite, carnegieite, and Na_2CaSiO_4 can form. This actually is the case and it has been shown that α -carnegieite is able to take up certain substances and also silica, in solid solution¹⁾. A detailed X-ray study on these interesting mixed crystals will be published in a subsequent paper.

Summary

Following the suggestions of the Abstracts Committee, a schematic summary of the present paper is given below²⁾.

(1) Si_2O_4 High-cristobalite	(2) $NaAlSiO_4$ α -carnegieite	(3) Na_2CaSiO_4 —	High-crist. synthetic. α -carn. " Na_2CaSiO_4 "	
Structure Cubic axes $a = b = c$ Sp. group: $T^h - P 2_13$ Equipoints: 4f: $uuu; u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \bar{u};$ $\bar{u}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u; \frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2}, \bar{u}$ and 12 general positions, x, y, z			X-ray Method P, MoK_{α}	
Numerical values			Auslöschungen All odd indices in odd orders usually absent, but a few indications of these reflections have been observed.	
Subst.	(1)	(2)	(3)	Isomorphism Similar X-ray patterns
4f	vacant	vacant	Na_4	Parameters Visually estimated intensities. Supposition: O surrounds Si and Al tetrahedrally; from analogy it follows that Ca in (3) is also surrounded by 4 O . This summary is based on data from Am. J. Sci. 23 . 1932; Z. Krist. 81 , 135. 1930 und 81 , 370. 1931.
$u_4 =$	—	—	0.500	
4f	vacant	Na_4	Na_4	
$u_3 =$	—	0.745	0.750	
4f	Si_4	Si_4	Ca_4	
$u_2 =$	—0.008	0.000	—0.007	
4f	Si_4	Al_4	Si_4	
$u_1 =$	0.255	0.258	0.258	
4f	O_4	O_4	O_4	
$v =$	0.125	0.125	0.135	
General	O_{12}	O_{12}	O_{12}	
$x =$	0.660	0.660	0.555	
$y =$	0.660	0.645	0.667	
$z =$	0.062	0.056	0.222	
$a_0 =$	7.17	7.37	7.48	
Coordination number for Si, Al, Ca is four, for Na it is twelve.				

1) Unpublished experiments by several members of this Laboratory.

2) Abstracting Schemes for X-ray Determinations of (I) Single Substances and (II) Series of Substances. Z. Krist. **79**, 495. 1931.

Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington,
November, 1931.

Received December 7th, 1931.

The Crystal Structure of Thiourea.

By

Ralph W. G. Wyckoff and Robert B. Corey in New York.

(With 4 figures.)

Sound knowledge of the atomic arrangements in crystals of the more important and complex organic compounds can be gained only after a thorough study of several simple aliphatic and aromatic substances. The following determination of the structure of thiourea, as one of these simple compounds, is interesting partly for itself and partly for the understanding it gives of some of the difficulties encountered when quantitative X-ray data are sought from organic crystals.

Two previous investigations¹⁾ agree in finding four molecules of $(NH_2)_2CS$ in a unit cell based on the space group V_h^{16} and having the approximate dimensions

$$a_0 = 5.50 \text{ \AA}, \quad b_0 = 7.68 \text{ \AA}, \quad c_0 = 8.57 \text{ \AA}.$$

In one²⁾ of these studies atomic positions have been proposed which are in general agreement with the reflection data from a few simple faces. Though this structure conflicts with the more complete spectrometer data of the present paper it is not far from correct. After rearranging the axes of conventional space group description³⁾, $X'Y'Z'$, into the sequence $Z'Y'X' = XYZ$ to coincide with the crystallographic axes $a_0b_0c_0$ and after transferring the origin to a center of symmetry, the coordinate positions in this grouping may be written as:

$$\begin{aligned} C \text{ and } S \text{ at (c)} & \quad uv\frac{1}{2}; \bar{u}\bar{v}\frac{3}{4}; \frac{1}{2} - u, v + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - v, \frac{3}{4}, \\ N \text{ at (d)} & \quad xyz; \bar{x}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}; \frac{1}{2} - x, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z; x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \\ & \quad \bar{x}\bar{y}\bar{z}; x, y, \frac{1}{2} - z; x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2}; \frac{1}{2} - x, y + \frac{1}{2}, z, \end{aligned}$$

where for C , $u = -0.186$, $v = 0.106$; for S , $u = 0.095$, $v = -0.02$; for N , $x = 0.300$, $y = -0.086$, $z = -0.106$.

1) L. Demény and I. Nitta, *Bl. Chem. Soc. Japan* **3**, 428. 1928; S. B. Hendricks, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 2455. 1928.

2) L. Demény and I. Nitta, *op. cit.*

3) R. W. G. Wyckoff, *The Analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups*, 2nd Ed. (Washington, 1930), p. 64, 193.

The experimental data of the present paper are a few powder spectrometric observations upon very simple faces and single crystal spectrometric studies of the intensities of all prism face reflections of copper *Ka*-lines occurring at reflection angles $2\theta < \text{ca. } 100^\circ$. The spectrometer used in these measurements and the procedures followed in reducing their results to experimental structure factors have already been outlined¹⁾ and illustrated. Single crystals were grown from alcohol and from water solutions. For reflections in the (*hk*0) zone a needle-shaped crystal about

Table I.

Intensities and Structure Factors for the (*hk*0) Reflections of Thiourea.

Indices	$\sin \theta$	Intensities		Structure Factors F'		
		Observed	Corrected	Observed	Calculated	Calculated (D. and N.)
110	0.1719	587	830	[36.0]	39.4	31.4
020	.1994	778	1273	48.6	52.4	83.1
120	.2439	593	842	44.2	69.6	67.9
200	.2790	301	354	31.2	— 47.4	— 32.0
210	.2985	10	10	5.4	— 3.9	— 3.9
130	.3333	200	222	27.4	34.3	31.5
220	.3458	15	15	7.3	4.2	— 1.9
040	.4025	4	4	4.2	— 1.3	6.8
230	.4125	15	15	8.2	4.4	0.2
140	.4266	15	15	8.4	3.0	34.1
310	.4337	82	85	20.3	— 17.2	6.1
320	.4672	43	44	15.5	— 16.2	— 7.8
240	.4909	83	86	22.5	22.9	23.2
330	.5188	55	57	19.0	— 24.5	— 4.7
150	.5222	40	41	16.2	19.3	22.6
400	.5621	57	59	20.5	— 17.7	— 14.3
410	.5709	< 0.5	0	0	6.9	7.5
250	.5764	7	7	7.1	8.7	9.6
340	.5828	6	6	6.6	5.5	3.5
420	.5964	106	111	29.2	— 26.9	— 15.7
060	.6032	26	26	14.2	23.8	0.2
160	.6198	5	5	6.3	12.4	5.3
430	.6385	< 0.5	0	0	4.4	—
350	.6565	18	18	12.3	— 14.8	— 10.0
260	.6663	0	0	0	4.3	—
440	.6917	75	77	25.9	— 27.2	— 15.5
510	.7098	66	68	24.4	— 23.2	— 27.3

1) R. W. G. Wyckoff, Z. Krist. 81, 102, 1932; The Structure of Crystals, 2nd Ed. (New York, 1934), Chap. VIII.

6 mm. long and 1 mm. in diameter was employed. This crystal could be very accurately mounted on an optical goniometer and gave by far the best data (Table I). For reflections about the a - and b -axes it was necessary to use platy specimens with large c -faces. These crystals were reduced to cylinders before final data were recorded from them¹⁾—otherwise peculiarities of shape would have strongly influenced their intensities. On account of their habit the a - and b -axes were difficult to set exactly in axes of rotation and it was found after observations were complete that this had not been accomplished. As a consequence the intensities measured in these two zones fall off at a fictitiously rapid rate with increasing angle (Tables II and III). In subsequent work this inaccuracy

Table II.
Intensities and Structure Factors for the $(0kl)$ Reflections
of Thiourea.

Indices	$\sin \theta$	Intensities		Structure Factors F'	
		Observed	Corrected	Observed	Calculated
002	0.1800	747	1191	44.4	— 65.9
020	.2010	778	1273	[48.6]	52.4
021	.2205	431	549	33.4	— 53.8
022	.2702	446	574	39.0	— 51.2
023	.3369	55	57	14.1	— 21.5
004	.3600	49	51	13.8	13.0
040	.4025	0	0	0	— 1.3
024	.4127	151	163	27.2	38.9
041	.4127	2	2	3.0	2.3
042	.4415	55	57	16.9	— 27.7
043	.4846	1	1	2.5	2.1
025	.4958	7	7	6.5	10.5
006	.5399	91	95	25.6	— 34.3
044	.5406	53	55	19.3	41.8
026	.5768	39	40	17.2	— 26.9
060	.6033	10	10	8.9	23.8
045	.6042	0	0	0	2.4
061	.6111	6	6	6.9	17.1
062	.6303	5	5	6.4	— 20.2
063	.6618	0	0	0	2.7
027	.6618	0.5	0.5	1.9	7.7
046	.6737	6	6	7.2	— 18.3
064	.7039	1	1	3.0	15.7
008	.7199	50	52	21.3	33.6
028	.7483	13	13	10.7	19.5

1) L. Chrobak, Bl. Acad. polon. Sci. Lettr, (A) 1929, 497.

Table III.
Intensities and Structure Factors for the (*h*0*l*) Reflections of Thiourea.

Indices	sin θ	Intensities		Structure Factors F'	
		Observed	Corrected	Observed	Calculated
101	0.1671	96	100	12.3	21.3
002	.1800	[747]	1191	[44.4]	— 65.9
103	.3046	288	333	31.9	55.2
202	.3338	12	12	6.3	— 2.4
301	.4316	203	225	33.2	— 38.5
204	.4574	42	44	15.3	23.9
105	.4718	63	65	19.0	— 31.5
303	.5008	16	16	9.8	6.6
402	.5904	58	60	21.4	29.8
206	.6092	0	0	0	0.4
305	.6168	9	9	8.5	— 8.5
107	.6461	0	0	0	2.9
404	.6674	16	16	11.7	— 34.8
501	.7087	3	3	5.1	14.0
008	.7199	97	101	29.7	33.6

has been avoided by making preliminary photographs of large angle reflections.

As in the analysis of urea¹⁾ single crystal reflections have been corrected for secondary extinction using information gained from the intensities of some powder reflections (Table IV). Several measurements of the intensities of the simplest (*h**k*0) reflections of thiourea, taking a

Table IV.
Powder Spectrometric Data on Simple Prism Face Reflections of *CuK α* Radiation by Thiourea.

Indices	sin θ	Intensity	Structure Factors F'	
			Observed	Calculated
110	0.1719	42.5	36.0	39.4
002	.1800	71.8	69.4	— 65.9
020	.1994	36.7	55.3	52.4
021	.2205	34.8	42.4	— 53.8
120	.2439	56.1	60.0	69.6
022	.2702	33.0	51.5	— 51.2
200	.2790	7.5	35.9	— 47.4
220 <i>NaCl</i>		[100]	15.62	

1) R. W. G. Wyckoff, op. cit.

different crystal in each case, gave wide variations in the relative intensities of the strongest spectra. No satisfactory explanation can be offered of these differences but there is evidence that they depend, at least in part, upon crystal perfection though they are not to be explained through secondary extinction alone. For this reason the extinction coefficients¹⁾ g used for thiourea in the familiar expression $\rho = \frac{\rho'}{1 - 2g\rho'}$ are only approximate and no quantitative importance can be attached to the first few strongest single crystal reflections. The corrected integrated reflections and the reflection F' 's computed from them are recorded in Tables I—III.

Atomic positions have been found by using these structure factors as coefficients in Fourier analyses of the densities²⁾ of scattering matter projected upon the a - and the b -faces. To do this, however, it was necessary to know the signs of the experimental F' 's. They have been fixed and the series completed by several approximations. After it had been confirmed that the earlier structure³⁾ was nearly correct the signs of the strongest reflections could be taken from its calculated F' 's. A summation of the incomplete series built from these few strong terms gave atomic positions nearer to the true ones than the original estimates. Using the new parameters that result, signs of additional terms were found and a new summation made with their help. The final series was thus obtained after four approximations. Electron densities calculated from a series of the usual form

$$\rho(x, y) = \frac{1}{a_1 a_2} \sum_0^\infty \sum_0^\infty F' \cos 2\pi (hx + ky)$$

are recorded in Table V. Similar densities projected upon the a -face are listed in Table VI. The sulfur and NH_2 parameters can be read directly from these tables. From the c -face projection $u_S = 0.12_0$, $v_S = -0.01_0$, $x_N = 0.27_8$, $y_N = -0.13_2$; from Table VI, $v_S = -0.00_3$, $y_N = -0.12_7$, $z_N = -0.12_5$. The projections of the light carbon atoms lie so close to those of sulfur that they appear only as humps on the larger peaks. This is illustrated by Figure 1 which is a three-dimensional model of the densities of Table VI. If it is assumed that the electron densities of the sulfur atoms are symmetrical about their centers, approximate carbon positions are, however, readily found. They are, from Table V,

1) W. L. Bragg and J. West, *Z. Krist.*, **69**, 118. 1928.

2) W. L. Bragg, *Pr. Roy. Soc. (A)* **123**, 537. 1929.

3) L. Demény and I. Nitta, *op. cit.*

$u_C = -0.14$, $v_C = 0.09$; from Table VI, $v_C = \text{ca. } 0.11$. Hence it must be concluded that the carbon and sulfur atoms in thiourea are in the special positions (c) $uv\frac{1}{2}$, etc. of V_h^{16} with the parameters

$$u_C = -0.14, v_C = 0.10, u_S = 0.12, v_S = -0.00,$$

and the nitrogen atoms in the general positions xyz with

$$x_N = 0.27, y_N = -0.13, z_N = -0.12.$$

In the Fourier analysis of urea it was found that the nitrogen peak was decidedly flatter than that of $C + O$. Similarly the nitrogen maxima in

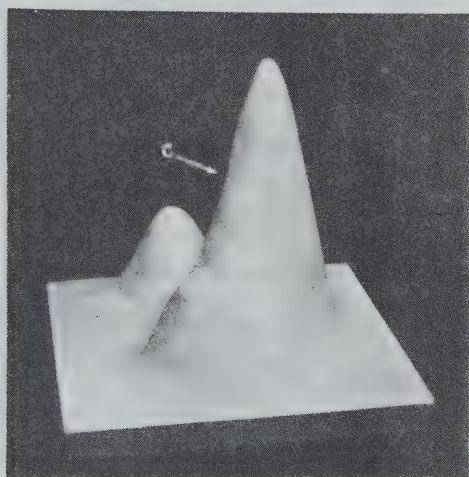


Fig. 1. A photograph of a model showing the electron densities of thiourea projected on an a -face (Table VI). The small peaks are NH_2 , the large one is sulfur. The carbon atom at C is merely a hump on the side of the tall sulfur.

thiourea (Figure 1 and Tables V and VI) are not so sharp as those of sulfur. This fact coupled with the absence of small peaks which could be attributed to hydrogen lends color to the idea that these atoms may be associated with the nitrogen atoms to form diffuse and unresolvable NH_2 groups.

In comparing the observed structure factors with those predicted by the chosen atomic arrangement, the F -curves for carbon and NH_2 were the ones found to apply to urea. Since no sulfur scattering curve is available the neighboring one for ionic chlorine¹⁾ was employed. The

1) R. W. G. Wyckoff, The Structure of Crystals, p. 401.

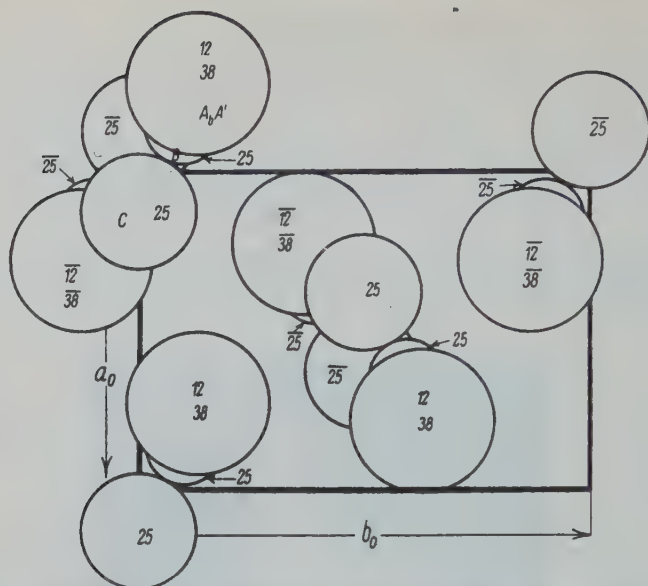


Fig. 2. The structure found for thiourea as projected on its c -face. The large circles are NH_3 , the intermediate ones sulfur and the small ones carbon atoms. The four atoms A , A' , B and C comprising one molecule lie on nearly a straight line.

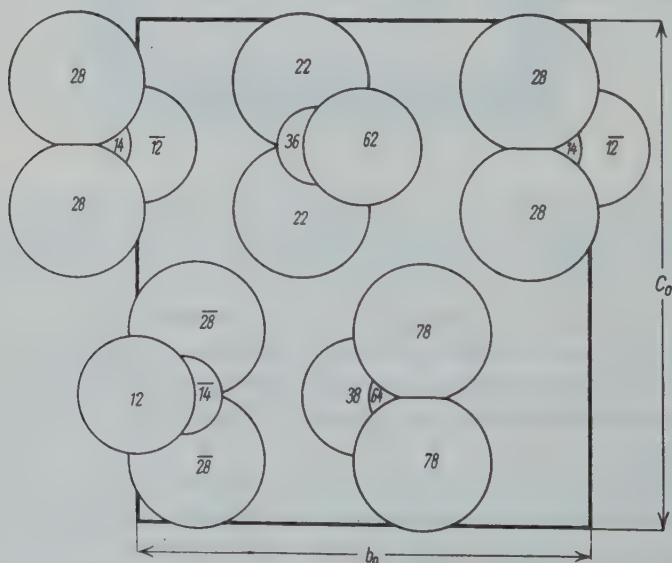


Fig. 3. A projection of the thiourea structure upon its a -face. The atoms are designated as in the preceding figure and as before the numbers give the parameters normal to the projection plane.

calculated F' 's of Tables I—IV refer to a grouping, slightly different from that finally selected, in which $v_S = -0.00_3$ and $z_N = -0.12_3$. Except for the strongest reflections, whose disagreement has already been discussed, the observed and calculated F' 's of Table I are in good quantitative accord. Although quantitative agreement for the ($h0l$) and ($0kl$) reflections is not to be anticipated because of the inexact crystal settings, the qualitative fit is satisfactory—strong reflections have large calculated F' 's and weak ones small F' 's.

Projections of the structure of thiourea upon its c - and a -faces (cf. Tables V and VI) are shown in Figures 2 and 3. There is one important difference between this arrangement and the earlier one. The molecule of Figure 2 has all its atoms, A , A' , B and C for example, in practically the same plane; in the previous structure the molecule was bent so that the angle between AB and BC was ca. 46° .

It is of great interest to compare the interatomic distances found for thiourea with those prevailing in other crystals. The C — N separation

Table V.

Electron Densities Projected upon the ab -Plane as Calculated from a Fourier Analysis of the ($h k 0$) Reflections.

$\begin{matrix} \rightarrow \\ y \end{matrix}$.2	.1	0	.04	.02	.04	.06	.08	.10	.12	.13	.14	.16	.18	.20	.30	.40	.50
x 0	0.8	—0.3	2.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.9	2.3	—
.02	—	—	3.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
.04	—	—	7.9	—	—	—	—	—	1.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
.06	—	—	13.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
.08	—	—	18.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
.10	—	2.6	22.1	—	22.1	—	—	11.4	7.2	—	—	2.1	—	—	1.0	0	—0.8	—
.11	—	—	—	23.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
.12	—	—	23.5	23.8	23.5	—	—	12.6	8.1	4.9	—	—	—	—	—	—	—	—
.13	—	—	—	23.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
.14	—	—	22.5	—	—	—	16.7	12.5	10.6	5.7	—	—	—	—	—	—	—	—
.16	—	—	18.7	—	—	17.5	14.8	11.7	8.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
.18	—	—	13.5	—	14.1	13.6	12.2	10.6	9.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
.20	1.8	—1.0	8.0	—	9.0	9.4	9.6	9.7	9.9	10.0	—	9.6	8.5	—	4.6	1.3	3.2	—
.22	—	—	3.4	—	—	6.1	—	—	11.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
.24	—	—	0.3	—	—	—	—	—	12.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
.26	—	—	—	—	—	—	—	—	13.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
.27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16.5	—	—	—	—	—	—	—
.28	—	—	—	—	—	—	—	10.4	13.8	15.8	16.6	16.0	14.1	10.8	6.9	—	—	—
.30	1.3	3.2	0	—	—	3.4	6.6	10.2	13.2	14.9	—	14.8	—	—	6.4	1.8	—1.0	8.0
.32	—	—	—	—	—	—	—	9.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	23.5
.40	0	—0.8	2.5	—	—	—	—	—	2.0	—	—	—	—	—	0.3	4.2	2.6	22.1

Table VI.
Electron Densities Projected upon the bc -Plane as Calculated
from a Fourier Analysis of the $0kl$ Reflexions.

\rightarrow z		.25	.20	.16	.14	.13	.12	.10	0
$\downarrow y$.50	—	—	—	—	—	—	2.0	1.5
	.40	—	1.0	—	—	—	—	1.4	1.7
	.30	—	0.4	—	—	—	—	0.6	1.0
	.22	—	—	—	—	2.0	—	—	—
	.20	1.0	1.4	—	—	3.2	—	3.1	1.0
	.18	—	—	—	—	4.6	—	—	—
	.16	2.6	—	—	—	5.7	—	—	—
	.14	3.5	—	5.1	6.1	6.4	6.4	5.6	—
	.13	—	—	—	6.2	6.5	6.5	—	—
	.12	4.6	—	5.0	6.1	6.5	6.5	6.0	—
	.10	6.1	3.9	4.4	5.6	—	5.8	5.4	1.7
	.08	8.2	—	—	—	—	—	—	—
	.06	10.8	—	—	—	—	—	—	—
	.04	13.4	—	—	—	—	—	—	—
	.01	16.0	—	—	—	—	—	—	—
	0	16.3	7.7	—	—	—	—	2.0	1.5
	— .01	16.1	—	—	—	—	—	—	—
	— .02	15.6	—	—	—	—	—	—	—
	— .04	13.4	—	—	—	—	—	—	—
	— .06	10.2	—	—	—	—	—	—	—
	— .08	6.8	—	—	—	—	—	—	—
	— .10	3.9	1.0	—	—	—	—	1.4	—
	— .12	2.0	—	—	—	—	—	—	—
	— .14	1.0	—	—	—	—	—	—	—

within a molecule is almost identical with that in urea — 1.35 Å in $(NH_2)_2CS$, 1.33 Å in $(NH_2)_2CO$. The NH_2-NH_2 distance within the urea¹⁾ molecule (2.24 Å) is also nearly the same as in thiourea (2.18 Å). For the other intramolecular contact of $(NH_2)_2CS$, $C-S = 1.64$ Å, there is no available comparison. Two intermolecular contacts appear to be made in this crystal. Between the NH_2 groups and S atoms of adjacent molecules the distance is

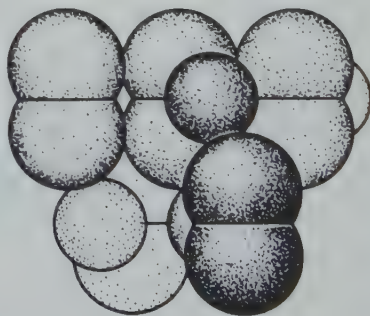


Fig. 4. A packing drawing of Fig. 3 showing how the molecules of thiourea presumably pack together in its crystals.

¹⁾ R. W. G. Wyckoff, Z. Krist. 75, 529. 1930.

3.45 Å. Between the NH_2 groups, which are nearly if not actually touching, the separation is 3.85 Å. A clear idea of how the molecules of thiourea, given the dimensions indicated by these contacts, pack together to form the crystal can be had from Figure 4. The grouping obviously has nothing in common with that of urea.

Summary.

Spectrometric measurements have been made of the intensities of all the prism face reflections of thiourea having $2\theta < 100^\circ$. With the reflection F' 's arising from these intensities as coefficients, Fourier series have been evaluated giving electron densities projected upon the c - and upon the a -faces. The structure thus found is nearly the same as that proposed by Demény and Nitta. Based on V_h^{16} and containing four molecules in the unit cell, it is:

$$C \text{ and } S: (c) \quad uv\frac{1}{4}; \quad \bar{u}\bar{v}\frac{3}{4}; \quad \frac{1}{2} - u, v + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \quad u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - v, \frac{3}{4},$$

$$\text{with } u_C = -0.14, v_C = 0.10, u_S = 0.12_0, v_S = -0.00_7,$$

$$N: (d) \quad xyz; \quad \bar{x}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2} - x, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z; \quad x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \\ \bar{x}\bar{y}\bar{z}; \quad x, y, \frac{1}{2} - z; \quad x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z + \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2} - x, y + \frac{1}{2}, z,$$

$$\text{with } x = 0.27_8, y = -0.13_0, z = -0.12_5.$$

This grouping is pictured and its interatomic distances discussed.

Rockefeller Institute for Medical Research, New York, N. Y.

Received November 30th, 1931.

Über fluorhaltige Sauerstoffverbindungen. I. (Echte Fluoroxyverbindungen.)

Von

H. Seifert in Berlin.

(Mit 1 Textfigur.)

Inhalt.	Seite
Einleitung	396
I. Prinzip der Konstitution echter Fluoroxyverbindungen, chemisch und kristallochemisch betrachtet	399
a) Entwicklung des Bauprinzips am Verbindungstypus mit der Koordinationszahl (KZ) 4.	400
b) Gesetz der Diagonalverwandtschaften	402
c) Zur Begründung der Diagonalverwandtschaften	405
d) Übertragung auf andere Koordinationszahlen (KZ)	410
e) Einbeziehung der Homologen für die Zentralatome der Komplexe	412
f) Die KZ3 und mehrkernige Anionkomplexe	415
g) Die echten Fluoroxyverbindungen als die strenge Strukturtheorie nicht befriedigende Kristalle	418
II. Systematik der echten Fluoroxyverbindungen auf Grund des Gesetzes der Diagonalverwandtschaften	420
a) Verbindungen mit der KZ 4	421
1. Typus RZX_4	421
2. Typus R_2ZX_4	426
b) Verbindungen mit der KZ 6	430
1. Typus R_2ZX_6	432
2. Typus R_3ZX_6	444
3. Wassereinlagerungsverbindungen	447
c) Verbindungen mit der scheinbaren KZ 7	452
d) Verbindungen mit der scheinbaren KZ 5	457
e) Verbindungen mit der KZ 8	461
f) Peroxydverbindungen	462
Schluß. Zusammenfassung.	467

Einleitung.

J. A. Wasastjerna¹⁾ berechnete mittels optischer Konstanten für die Ionen O^{--} und F^- nahezu gleiche Radiengrößen. Die röntgenographische Erforschung von Kristallstrukturen bestätigte, unter dem

1) J. A. Wasastjerna, Comm. Fenn. 1, Nr 38. 1923.

Gesichtspunkt des Prinzips der Kugelpackungen starrer Ionen, daß diese beiden Ionen in Kristallen nahezu das gleiche »Raumbedürfnis« zeigen. Es wurde dementsprechend die Anschauung schnell Allgemeingut, daß Sauerstoff und Fluor im Prinzip einander in Kristallstrukturen ohne ernstliche Gefährdung des Bauschemas ersetzen können (»Gitterträgerisomorphie«). Doch mußte dies mit gewissen, z. T. auch früher schon geübten Einschränkungen geschehen. Einmal wurde dieser übrigens statistisch vorgestellte unstöchiometrische Ersatz $O-F$ nur bis zu einem gewissen, zahlenmäßig noch nicht näher festgelegten Betrag für möglich erachtet. Zweitens gibt es ein mit diesem Ersatz notwendig verbundenes Erfordernis, den Ladungsausgleich im Gitter, und ihm schien lediglich Rechnung getragen, so den Widerspruch zu den herkömmlichen valenzchemischen Vorstellungen überwindend, in Verbindungen von einem komplizierteren Chemismus, nur in einer vielatomigen Molekularformel ausdrückbar. In diesem Sinn werden so heute nur in komplizierter zusammengesetzten Silikaten, Borsilikaten, Zirkonsilikaten O^{--} und F^- , übrigens neben $(OH)^{-1}$, in einer Klammer der chemischen Molekularformeln subsummiert und so in plausiblen »Summenformeln« (Machatschki) die Zurückführung auf viel einfachere, bekannte Formeltypen versucht, wie denn auch unter Anwendung dieses Gesichtspunkts in neuester Zeit eine mehr oder weniger erfolgreiche strukturelle Aufklärung etlicher hierhergehöriger Verbindungen gelang. In solchen Verbindungen kann der Eintritt von F^- für O^{--} in der Gitterträgerpackung eines reinen Sauerstoffsalzes durch chemische Änderungen, durch ganz entsprechende, durch Raumbeanspruchung diktierte Substitution wie z. B. Na^+ für Ca^{++} oder Fe^{++} für Fe^{+++} , in der allernächsten Umgebung im Gitter den notwendigen Ladungsausgleich finden.

In Ansehung anderer, für diesen Zusammenhang z. T. auch übersehener oder vergessener Erfahrungen, wie etwa der röntgenographisch sehr wahrscheinlich gemachten Deutung der Topasstruktur²⁾ und der Existenz der sog. Fluoroxyverbindungen, taucht jedoch die Frage auf, ob die Stellen eines Elementersatzes $O-F$ in Kristallgittern stets nur ganz bestimmte in regelmäßiger Anordnung oder beliebige, statistisch verteilte sind. Diese Frage führt auf die von dieser Seite her noch nicht gelöste, dankbare Aufgabe einer natürlichen Klassifikation aller fluorhaltigen Sauerstoffverbindungen. Angeregt durch die neuerliche Herstellung interessanter Fluoroxyverbindungen und die

1) Über das Verhältnis von F^- und $(OH)^-$ vgl. später.

2) N. A. Alston und J. West, Z. Krist. **69**, 149. 1928.

Auffindung von engen Verwandtschaftsbeziehungen solcher zu reinen Sauerstoffsalzen und gewissen komplexen Fluoriden, hatte Verf. inzwischen¹⁾ den Versuch einer solchen Systematik unternommen. Die vorliegende Abhandlung enthält die Begründung und die eingehendere Darstellung für eine erste Hauptgruppe. Sie ist als erste einer Reihe von Arbeiten gedacht, die experimentelle Beiträge zur Kenntnis der Kristallographie von Fluoroxyverbindungen verschiedener Typen und zur Erkenntnis kristallchemischer Beziehungen liefern sollen.

Zunächst sei ganz kurz ein Rückblick auf bisherige, teilweise bis auf heute bestehende Anschauungen gegeben.* Es muß vor allem daran erinnert werden, daß in erster Linie eine isomorphe Vertretung von Fluor und Hydroxyl, vielfach mit unserem Thema verquickt, seit langem bekannt ist, eine Anschauung, über deren Sinn und Berechtigung in bestimmtem Zusammenhang noch einmal zu sprechen sein wird. Eine solche nahm man z. B. an für Mineralkristalle wie Topas, Apatit, Wagnerit, Humit u. a. Auch in den modernen Summenformeln der Silikate usw. ist sie ja durchaus üblich. Auch die Gruppe (*AlOF*), an die nach der von B. Gossner²⁾ geübten Darstellungsweise der Konstitution der Silikate das Fluor vornehmlich, wenigstens in Tonerdesilikaten gebunden sein sollte, beruht schließlich auf der gleichen Grundannahme, da jene die Gruppe (*AlO(OH)*) völlig isomorph vertreten kann.

Vor nicht langer Zeit fand man noch die der älteren Valenztheorie angemessene Vorstellung, daß zwei Fluoratome ein Sauerstoffatom ersetzen; dies schien man insbesondere bei solchen Stoffen annehmen zu müssen, die nicht wie bei den oben genannten Mineralien ein wechselndes Verhältnis von *O* bzw. (*OH*) zu *F*, sondern ein stöchiometrisches aufweisen. Als Beispiel seien die Fluorjodate vom Typus $\overset{\text{I}}{R}JO_2F_2$ genannt, die man wegen ihrer auffälligen kristallographischen Ähnlichkeit mit den Jodaten $\overset{\text{I}}{R}JO_3$ in Verbindung zu bringen geneigt war³⁾. Unter »Massen-isomorphismus« gliederte man wohl die kristallographische Verwandtschaft von Verbindungen wie $ZnSnF_6 \cdot 6H_2O$, $ZnNbOF_5 \cdot 6H_2O$, $ZnMoO_4F_4 \cdot 6H_2O$ oder $CuTiF_6 \cdot 4H_2O$, $CuNbOF_5 \cdot 4H_2O$, $CuWO_4F_4 \cdot 4H_2O$ ein, in denen zweiwertige Radikale wie SnF_2 bzw. TiO_2 , $NbOF$, $MoO_2(WO_3)$ als einander ersetzend gedacht waren⁴⁾.

Aber schon viel früher hatte wiederum Ch. de Marignac⁵⁾ bei seinen klassischen Untersuchungen über diese und ähnliche Fluoroxyverbindungen die Idee eines Ersatzes »Atom für Atom« von Fluor und Sauerstoff »wie isomorphe Elemente« kon-

1) Im Grundplan vorgetragen in einer Sitzung der Ortsgruppe Berlin der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, 29. 6. 1929. Vgl. auch H. Seifert, Fortschr. Min. 14, 279. 1929.

2) B. Gossner, Ctbl. Min. (A) 1925, 46.

3) P. Groth, Chem. Kryst. 2, 84. 1908.

4) P. Groth, Einleitung i. d. chem. Kryst. Leipzig 1904, 55. A. Johnsen, Naturw. 6, 481. 1918.

5) Ch. de Marignac, C. r. 55, 890. 1862; Ann. Chim. et Physique (3) 69, 78. 1863. Vgl. Oeuvres 2, 69, 134.

zipiert, trotz der Verschiedenheit beider Elemente in valenzchemischer Hinsicht¹⁾. Tiefer begründen konnte Marignac seine kühne Vorstellung damals schwerlich, und es will uns heute eigenartig dünken, daß er seine Idee aussprach zugleich mit dem absichtlichen Verzicht auf jede »Hypothese über die Art der Anordnung der Elemente«, da doch gerade eine solche uns erst eine Begründung für diese Art des »Isomorphismus« anzubahnen scheint.

Hier schuf die Koordinationslehre noch heute unerschütterte Grundlagen der Vorstellung; mit ihr konnte A. Werner gerade auch die Fluoro- und Fluoroxysalze im Marignacschen Sinn in Zusammenhang bringen²⁾. F. Zambonini hat (1906)³⁾ in ähnlichem Zusammenhang, der kristallographischen Analogie von gewissen Sauerstoffsäuren und komplexen Fluoriden vom Typus ABX_4 , noch einmal auf diese Bedeutung hingewiesen und so schon die fruchtbare Übertragung der Koordinationslehre auf den Kristallbau durch P. P. Ewald, P. Niggli, P. Pfeiffer u. a. in gerade für unsere Fragestellung bedeutungsvoller Weise vorweggenommen.

I. Prinzip der Konstitution echter Fluoroxysalze, chemisch und kristallechemisch betrachtet.

Um das Prinzip des Molekül- und Kristallbaus der ersten Hauptgruppe fluorhaltiger Sauerstoffverbindungen darzulegen, gehen wir von den einfachsten Erfahrungstatsachen der Molekülchemie aus. Die Berechtigung, mehr oder weniger bekannte Dinge im Zusammenhang noch einmal kurz zu entwickeln, leiten wir davon her, daß selbst in Büchern wie z. B. der »Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen« von R. Weinland, die völlig auf A. Werner fußen, sich noch immer Inkonsistenzen finden, die das Bild trüben. Als Beispiel zitieren wir etwa die folgende Bemerkung (2. Aufl., S. 310), wo von der Ableitung der Oxohalogenoanionen und ihrem Zusammenhang mit den reinen Sauerstoffsäuren die Rede ist: »... daß man in einem Molybdänat nicht sämtliche Sauerstoffatome durch Fluor ersetzen konnte. Dadurch käme die $KZ\ 8$ zustande«, d. h. doch also Ersatz von $4O$ durch $2F$. In gleicher Weise finden wir die Gesamtheit der hier nach einheitlichem Gesichtspunkt zusammengefaßten Verbindungen befremdlicherweise in der viel benutzten Chemischen Krystallographie von P. Groth (Bd 1 [1906], 2 [1908]) durchaus uneinheitlich behandelt, obwohl doch Groth vornehmlich die große Bedeutung der Koordinationschemie früh erkannt und z. B. Untersuchungen über die Mischfähigkeit von Salzen oben genannter Reihen ganz im Sinne der Marignacschen und modernen Auffassung angeregt hatte.

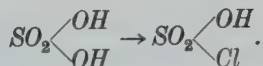
1) Vgl. auch A. Arzruni, Physikal. Chem. d. Krystalle. Braunschweig 1893, 267.

2) A. Werner, Neuere Anschauungen auf d. Gebiete d. anorg. Chemie. Braunschweig 1905.

3) F. Zambonini, Z. Krist. 41, 60. 1906.

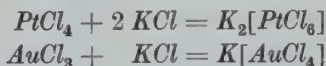
a) Entwicklung des Bauprinzipis am Verbindungstypus mit der Koordinationszahl 4.

Seit langem kennt die Chemie die Substitution der einwertigen Hydroxylgruppe durch Halogene. So entsteht z. B. die Chlorsulfonsäure, das »Halbchlorid« der Schwefelsäure



Aber dieser Körper stellt keine echte Säure dar und wird durch Wasser stürmisch zersetzt. Anders bei der Fluorsulfonsäure $SO_2(OH)F$, bei der ein F die (OH) -Gruppe ersetzend zu denken ist. Sie liefert in wäßriger Lösung Ionen H^+ und $(SO_3F)^-$ sowie gut kristallisierende und neutral reagierende, aus Wasser unkristallisierbare Salze. Man kann die freie Säure durch Erhitzen der Salze mit konzentrierter Schwefelsäure abdestillieren; man kann sie mit Ammoniak neutralisieren, ohne daß sie sich zersetzt¹⁾).

In Analogie zu den darstellenden Gleichungen



schrieb A. Werner³⁾ für die Oxyhalogenverbindungen, wie bekannt sein dürfte, die folgenden Gleichungen einer »heterogenen Salzbildung«



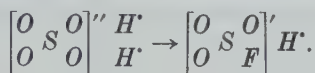
In erster Sphäre um das Zentralatom des Komplexes herum besetzen Fluor und Sauerstoff zusammen so viel Stellen, als die experimentell erschlossene Koordinationszahl (KZ) beträgt. Es können auch Atomgruppen bzw. neutrale Molekülkomplexe diese Stellen ganz unabhängig von der Wertigkeit besetzen. Jedes Element bzw. jede Gruppe gleich welcher Valenz hat stets nur eine Koordinationsstelle (KSt) inne. Als Beweise hierfür führte damals Werner gerade auch Fluoroxyverbindungen wie $K_3[VF_6]$, $K_2[VOF_5]$, $(NH_4)_2[MoO_4F]$ u. a. auf, nachdem die maximale Koordinationszahl für diese Zentralatomsorten nach Erfahrung zu 6 feststand. Doch ist die Wertigkeit der Liganden in erster Sphäre

1) W. Traube, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2525. 1913; **52**, 1272. 1284. 1293. 1919; **54**, 1618. 1921.

2) Hinsichtlich chemischer Tatsachen ist, soweit Originalstellen nicht zitiert sind, auf die chemischen Handbücher zu verweisen. Über Fluor speziell vgl. System-Nr. 5 der 8. Auflage von Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Leipzig-Berlin 1926. 3) A. Werner, l. c.

insofern nicht gleichgültig, als sich danach die elektrische Aufladung des Komplexes und damit je nach deren Wertigkeit die Anzahl der außerhalb der 1. Sphäre stehenden Atome bestimmt, wie das z. B. an der bekannten Wernerschen Reihe so klar heraustritt, bei der ein elektrisch neutraler Komplex der Substituent ist: $K_2''[PtCl_6]''$, $K'[PtCl_5(NH_3)]'$, $[PtCl_4(NH_3)_2]$, $[PtCl_3(NH_3)_3]'Cl'$... bis $[Pt(NH_3)_6]''''Cl_4''''$. Die Aufladung des Komplexes ist die algebraische Summe der positiven und negativen »Elektrovalenzen«.

Im Sinne dieser Auffassung ist die Ableitung der Fluorsulfonsäure durch Substitution einer (OH)-Gruppe in der Schwefelsäure so zu deuten



D. h. ein F -Atom hat ein O -Atom an einer Koordinationsstelle ersetzt; entsprechend ist die elektrische Aufladung des Anionkomplexes um 1 gesunken: Die Fluorsulfonsäure muß eine einbasische Säure sein.

Hiermit ist ein erster Typus von F -haltigen Sauerstoffverbindungen charakterisiert; sie sollen »echte Fluoroxyverbindungen« genannt werden. Für sie ist, um auch diesen wichtigen Punkt kurz zu streifen, der chemische Nachweis, daß das Fluor in direkter (»koordinativer«) Bindung im Komplex am Zentralatom steht, von größter Bedeutung. Es genügt hier festzustellen, daß der Chemiker Kriterien hat, nach denen dies sicher bewerkstelligt werden kann. Wie es für die Fluorsulfonsäure geschehen ist, hätte man also etwa die Eigennatur des Anionkomplexes zu charakterisieren, man hätte den Nachweis zu führen, daß das Fluor selbständig ionogen nicht vorhanden ist¹⁾; man könnte eine erfolgreiche Substitution des F durch verschiedene Gruppen wie z. B. die Amidogruppe aufzeigen, man könnte Leitfähigkeit und Überföhrungszahlen messen.

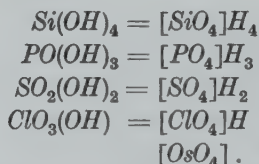
Die kristallchemische Bedeutung des bisher Abgeleiteten wird in Folgendem bestehen: In den Kristallen der echten Fluoroxyverbindungen vom Typus der fluorsulfonsauren Salze ist als Baugruppe der Anionkomplex wiederzuerkennen, d. h. wir erwarten im Prinzip nach Art der Kalkspatstruktur z. B. oder der von $NaClO_3$ ein typisches Radikalionengitter. Die Abstände Zentralatom—Sauerstoff und Zentralatom—Fluor sind nahe gleich und deutlich kleiner als die Abstände Zentralatom—elektropositive Elemente außerhalb der »ersten Sphäre«. Das

1) In Analogie zu einer chemischen Reaktion bei $[ClCo(NH_3)_5]Cl_2$, wo durch Fällung mit $AgNO_3$ 2 Cl von den 3 des Moleküls als ionogen festgestellt werden.

bisherige kristallographische Material lieferte auch ohne röntgenographische Befunde hierfür bereits den überzeugendsten Wahrscheinlichkeitsbeweis, wie später im einzelnen näher gezeigt wird.

b) Gesetz der Diagonalverwandtschaften.

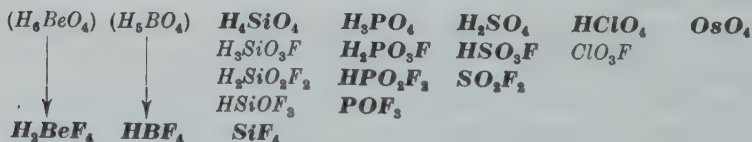
Die Ableitung der n -basischen Fluoroxysäure HSO_3F von der $(n+1)$ -basischen Sauerstoffsäure H_2SO_4 soll weitestgehend verallgemeinert, zum Schema erhoben werden. Die säurebildenden Elemente der Kolonnen IV bis VIII des periodischen Systems haben gegen Sauerstoff weitgehend die Koordinationszahl 4. Bei zugleich normaler Valenzbetätigung hat man die bekannte Reihe nach fallender Basizität, hingeschrieben für die typischen Säurebildner der zweiten Horizontalreihe des Systems:



Aus sogleich verständlichen Gründen steht als Vertreter der VIII. Kolonne am Schluß das »entartete« Oxyd, dargestellt allerdings durch OsO_4 , das außer RuO_4 in dieser Oxydationsstufe allein existiert. Für jede Säure ist nun in den Vertikalkolonnen der folgenden Tabelle I nach dem an der Fluorsulfonsäure entwickelten Prinzip schrittweise je ein Stellenersatz $O \rightarrow F$ im Komplex ausgeführt, unter gleichzeitiger Herabsetzung der Basizität um je 1 als notwendige Folgerung. Am Ende jeder

Tabelle I.

Schema der Fluoroxyverbindungen für die $\bar{K}\bar{Z}$ 4.



Kolonne steht ein elektrisch neutraler Körper, im allgemeinen ein Oxyfluorid, in der IV. Kolonne das normale Fluorid; weiter kann der Ersatz nicht fortgesetzt werden.

Die bis jetzt als existierend nachgewiesenen Verbindungen, Säuren mindestens als Ionen in wäßriger Lösung oder in Form von Salzen, sind fett gedruckt. Die Tabelle hat also mehr als formale Bedeutung und

widerlegt, woran nochmals erinnert sei, ältere verschwommene Vorstellungen über die Möglichkeit der Fluorsubstitution in nur vielatomigen Molekülen.

Auf experimentellem Wege gewinnt man übrigens diese Fluoroxysäuren größtenteils auf dem umgekehrten Wege als dem der formalen Ableitung der Tabelle, indem man von den Oxyfluoriden ausgeht. Z. B. liefert nach W. Traube¹⁾ Sulfurylfluorid SO_2F_2 mit alkoholischer Kalilauge unter stufenweiser Fluorabspaltung Fluorsulfonsäure und nicht sofort Schwefelsäure; ebenso konnte W. Lange²⁾ zeigen, daß Phosphoroxyfluorid POF_3 , in kaltes Wasser eingeleitet, entgegen der bisherigen Annahme nicht vollständige Hydrolyse erleidet, sondern stufenweise die Fluoroxysäuren liefert, die unter günstig geleiteten Bedingungen abgefangen, durch Salzbildung der weiteren Einwirkung des Wassers entzogen werden können.

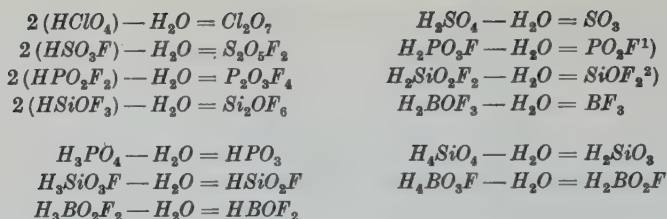
Grundlegend für das Weitere ist nun die Entdeckung, daß in den Diagonalreihen dieser Tabelle, soweit Verbindungen bekannt geworden sind, eine auffallende chemische Verwandtschaft dieser isosteren Säuren besteht, eine Verwandtschaft freilich mit deutlicher Abstufung, die schnell zur Entartung führt, d. h. zu erheblicherer Differenzierung der Mittelglieder gegenüber den Endgliedern. Und weiter: Setzt man das Schema formal nach links fort bis in die Kolonnen II und III des periodischen Systems, so reihen sich an den entsprechenden Kreuzungspunkten der Diagonalen nicht unbekannte »Doppelfluoride« vom Typus $\overset{I}{RF} \cdot \overset{III}{RF}_3$ und $2 \overset{I}{RF} \cdot \overset{II}{RF}_2$ ein, die nach ihrem Verhalten, soweit dies studiert ist, bereits als Komplexverbindungen gedeutet sind und deren enge Verwandtschaft mit den jenseitigen Endgliedern der Diagonalreihen wiederum erwiesen ist. Die eingehenden Beweise finden sich in den späteren Kapiteln, die die Systematik der Verbindungen enthalten. Als besonders instruktives Beispiel sei auf die Perchlorsäure-Borfluoridreihe verwiesen.

Nun besteht, wie sich stets zeigt, die chemische Charakteristik von Säuren wesentlich in der Angabe spezifischer Ionenfällungen, also von Kristallisationsprozessen ihrer Salze. Die Molekülchemie hat ihre zwangsläufige Fortsetzung in der Kristallchemie, sie ist untrennbar von ihr. Wie erwartet, finden wir daher nach Art und Grad völlig analoge kristallographische Diagonalverwandtschaften, deren anschließende Beweise gleichfalls auf die systematischen Kapitel verschoben seien.

Von allen Säuren der bisher behandelten Reihen kann man sich Anhydride denken. So entwickelt man die folgenden Reihen

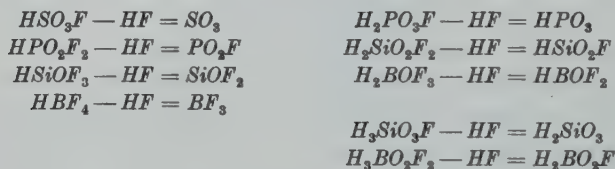
1) W. Traube, Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 1281. 1919.

2) W. Lange, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 962. 1927.



Es ist von Interesse, die Anhydride analoger Säuren hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens und ihrer physikalischen Eigenschaften zu vergleichen. Stellen sich hier nach den bisher leider recht spärlich bekannten Daten die gleichen Verwandtschaftsbeziehungen heraus, also bei Körpern, die man früher in keinerlei Beziehungen zueinander zu bringen wußte, so wäre dies ein neuer schöner und von uns vorausgesagter Beweis für die hier vertretene Bedeutung des Fluor-Sauerstoffsatzes im Molekül und im Kristallbau dieser Verbindungen.

Der Anhydridbildung analog kann man eine Abspaltung von Fluorwasserstoff aus Fluoroxysäuren betrachten. Dies ist in der folgenden Tabelle ausgeführt.



Man bekommt also als Anhydrofluoride von n -basischen Fluoroxysäuren die gleichen Reihen, die sich als Anhydride von $(n + 1)$ -basischen ergeben, was formal ja durchaus verständlich ist.

Solche Anhydro(Oxy-)-Fluoride waren es vornehmlich, mit denen man chemischerseits bisher Fluoroxysalze in Beziehung brachte. Von Bedeutung ist dies besonders für die Verbindungen mit höheren KZ des Zentralatoms. Es führte dies zu einer hypothesenfreien Formulierung des chemischen Moleküls. Als Beispiel seien genannt sog. Fluoroxyhypovanadate, geschrieben als $\overset{\text{IV}}{\text{VOF}_3} \cdot \overset{\text{I}}{\text{RF}^3}$. Nach der Koordinationsauffassung sind sie $\left[\overset{\text{IV}}{\text{VOF}_3} \right] \overset{\text{I}}{\text{R}}$, und unser Schema setzt sie sinngemäß durch die »Fluorierung« mit einem anderen Oxyfluorid, hier dem VF_4 (im Grenzfall), in Beziehung.

1) PO_2F entsteht nach W. Lange, l. c. vielleicht bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Monofluorphosphate statt der Säure selbst.

2) Man erreicht dieses Oxyfluorid auch (formal) durch stufenweise Fluorierung der Metakieselsäure $\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{HSiO}_2\text{F} \rightarrow \text{SiOF}_2$.

^{IV}
3) VOF_3 , Vanadylfluorid erscheint in seiner Existenz noch ungeklärt. (Gmelins Handbuch, 8. Aufl., System-Nr. 5 (Fluor), 1926 führt es als selbständige Verbindung nicht auf.)

c) Zur Begründung der Diagonalverwandtschaften.

Chemische Ähnlichkeit eines Atoms bzw. Ions beruht auf ähnlicher Feldwirkung. Diese resultiert aus den Wirkungen von Ladung, Bau und Größe des Atoms bzw. Ions, dazu seiner Polarisierungseigenschaften; sie ist derzeit nicht quantitativ in Maßzahlen faßbar und für kristallchemische Aufgaben verwertbar. Doch haben wir anscheinend ein in erster Näherung im allgemeinen gültiges und vorläufig ausreichendes Abbild in Gestalt eines Systems relativer Maßzahlen, der scheinbaren Radien oder »Wirkungsbereiche« (V. M. Goldschmidt), entstanden unter Zugrundelegung der bekannten Theorie starrer Kugeln und dichter Packungen in Kristallstrukturen, Maßzahlen, in die auch abgesehen von den Polarisierungseigenschaften dennoch streng noch nicht alle Bedingungsgrößen restlos eingegangen sind, wie sich an manchen Erfahrungstatsachen bereits deutlich zeigt.

Suchen wir nach einer Erklärung für die chemischen und kristallchemischen Diagonalverwandtschaften unseres Systems, so ist unter dem Bilde dieser Wirkungsbereiche das Problem zunächst wesentlich in die Diskussion von Raumfragen gekleidet. Ionenradien sind empirisch aus dem Kristallbau gewonnen. Nun stellen wir schon Folgendes fest: Die chemische Charakteristik der Säuren war wesentlich nichts anderes als die Feststellung bestimmter Niederschlagsreaktionen, d. h. aber kristallbildender Vorgänge. Stoffe gleichen Kristallbaues haben, von quantitativen Unterschieden abgesehen, die gleichen Eigenschaften, darunter die des Löslichkeitsgrades. Finden wir ein abweichendes Verhalten der kristallisierenden Reaktionsprodukte, so schließen wir auf abweichenden Kristallbau. Demgemäß dürfen wir, von einem in erster Näherung konstanten Proportionalitätsfaktor abgesehen, die Übertragung der empirischen Radien auch auf den Lösungszustand vornehmen¹⁾. In diesem Sinne mutmaßte schon W. Lange²⁾ für die Anionkomplexe der Perchlorsäurereihe ein ähnliches »Raumbedürfnis« und leitete daraus die chemische Analogie her.

Doch können die qualitativen »chemischen« Unterschiede eine Erscheinung verdecken, die erst der Kristallograph beobachten und auswerten kann; diese Erscheinung bringt in die unter kristallchemischen Gesichtspunkten aufgebaute Systematik auch der Fluoroxyverbindungen eine gesetzmäßige Komplikation hinein und führt erst zu den besonders

1) Hierzu vergleiche auch die Ergebnisse refraktometrischer Untersuchungen (Schule von Fajans).

2) W. Lange, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 962. 1927.

interessanten, aber auch schwierigen Problemen der Kristallchemie, den Beziehungen verschiedener Strukturtypen zueinander und ihrer energetischen Begründung durch den Atombau der beteiligten Atomarten. Es ist dies die Morphotropie, sei es als Selbstmorphotropie (Polymorphie), sei es als eigentlicher Strukturtypenumschlag mit dem Wechsel der Anionen. Erst recht tritt das hervor, wenn auch noch verschiedene Kationenreihen untereinander verglichen werden. Doch dürfen wir dabei nicht übersehen, daß das so gewonnene Bild nur einen Querschnitt durch das System für bestimmte p - T -Bedingungen darstellt und daß es mit der noch kaum verfolgten Art der Änderung der Ionenradien mit p , T Verschiebungen erleiden kann. Wir erinnern in diesem Sinne nur an den gesetzmäßigen Gang der Modifikationsumschläge in manchen Salzreihen.

Indem wir uns als Beispiel des gesamten als bekannt vorauszusetzenden Erfahrungsmaterials über den Bau der Anionen $[ZX_4]$ als Unterlagen bedienen¹⁾, erinnern wir zunächst an die folgenden Momente beim Vergleich der Säureanionen $[ClO_4]'$, $[SO_4]''$, $[PO_4]'''$, $[SiO_4]''''$.

1. Die zunehmende Abwandlung des Idealbaumotivs starrer kugelförmiger Ionen mit rein elektrostatischer Anziehung von rechts nach links;
2. die entsprechende Auswertbarkeit optischer Daten im Sinne der Polarisationsauffassung (K. Fajans und Mitarbeiter);
3. die zunehmende Unsicherheit der Bestimmung der Ionenradien für die hochgeladenen Zentralionen bzw. die Errechnung zu niedriger »freier« oder »wahrer« Werte;

4. die im ganzen damit verknüpfte Tatsache, in gleicher Richtung in zunehmendem Maße den Komplex als Ganzes mit einem zu errechnenden eigenen Radius betrachten zu können, allerdings von einer, von der Kugel abweichenden und einem Tetraeder angenäherten Form eines Wirkungsbereichs mit maximalen Aus- und Einbuchtungen in koordinativ wichtigen Richtungen des Kristallgebäudes.

Wir erinnern an die Vorstellung (für den idealen Fall), daß diese hochgeladenen elektropositiven Zentralionen in die tetraedrische Anordnung der O^{--} mehr als »hineinpassen«, d. h. mit ihren Radien noch jenseits des kritischen Radienverhältnisses $\frac{r_z}{r_{\text{e}}} = 0,225$ liegen, daß also dieses Tetraeder gestört wird, was eben nicht anders denn durch die Abweichung von starrer Kugelform ausgeglichen werden kann (sollen eben die X das Zentralatom berühren).

1) Vgl. die letzte zusammenfassende Darstellung von V. M. Goldschmidt, Fortschr. Min. 15, 73. 1934.

Die grundlegende chemische Verschiedenheit in der vorgenannten Anionenreihe besteht erklärlicherweise in dem Unterschied der Kernladung des Zentralions gegenüber der Gesamtzahl der Elektronen und somit der verschiedenen Ladung des Gesamtkomplexes.

Vergleichen wir damit die Reihe der isosteren Anionen $[ClO_4]'$, $[SO_3F]'$, $[PO_2F_2]'$, $([SiOF_3])'$, $[AlF_4]'$, so ergibt sich das Folgende:

1. Der nah übereinstimmende Ionenradius für F^- , ein Abbild ähnlicher Feldwirkung, gestattet ohne weiteres den Einbau von F^- für O^{--} im Tetraederverband («Gitterträgerisomorphie»);

2. der »Isosterismus« beruht gegenüber vorher auf der um 1, 2, ... erhöhten und somit für den Gesamtkomplex gleichgemachten Ladung mit dem einzigen Unterschied, daß diese Ladung verschieden verteilt ist.

Die Verhältnisse sind ganz analog den chemischen Erfahrungen, die in dem bekannten Hydridverschiebungssatz von H. G. Grimm ihre begründete Zusammenfassung erfuhren und teilweise längst bekannte kristallchemische Auswirkungen besitzen. Wie dort, um das von Grimm selbst gebrauchte Bild anzuwenden, nicht durch Aufnahme eines H -Kerns in den Atomkern von O^{--} ein Isotop von F^- entsteht, sondern nur durch Anlagerung des in der Elektronenhülle steckenbleibenden und so ein Dipolmoment erzeugenden Protons ein dem F^- ähnliches »Pseudoatom« $(OH)^-$, so gewissermaßen hier aus $[SO_4]''$ ein dem $[ClO_4]$ ähnlicher Komplex, in dem außen in der Gesamtelektronenhülle eine positive Überschußladung lagert. Man versteht qualitativ die Ähnlichkeit bei $[PO_2F_2]'$, wo in der gleichen Weise zu der vorhandenen Kernladung des Zentralions (2 weniger) außen 2+Ladungen hinzuaddiert sind.

3. Zunehmender Ersatz von O durch F erniedrigt fraglos die Stabilität der Vierergruppe, erhöht die Asymmetrie derselben und verstärkt das Dipolmoment, vielleicht abgesehen von der Stufe mit geradem Verhältnis der Komponenten 2:2. Offenbar hängt es damit zusammen, daß dieser Vorgang des Ersatzes — es muß sich das später einmal energetisch zahlenmäßig fassen lassen — schon bei Z ^{IV} anscheinend nicht zu sta-

bilen Gebilden führt. Für Z sind hier Fluoroxyanionen unbekannt¹⁾; beispielsweise waren auch neue Versuche von W. Lange²⁾, die die Herstellung solcher Komplexe mit C als Zentralatom bezweckten, erfolglos. Vergessen wir dabei nicht, daß auch die Polarisierbarkeit von F^- und

1) Über solche bei Elementen höherer Ordnungszahl und interessante »Pseudofälle« vgl. später.

2) W. Lange, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 789. 1929.

O^{--} eine verschiedene ist und auch dadurch die Differenz in der Raumbeanspruchung des Tetraeders symbat vergrößert wird.

Analoge Betrachtungen gelten mutatis mutandis für alle übrigen Diagonalreihen dieses und der später folgenden neuen Schemata.

III
Daß die als Beispiel diskutierte Reihe sich für Z bei wieder völlig symmetrischer Vierergruppe normalerweise nicht mit Aluminium fortsetzt, kann, um auch einen solchen Fall hier im allgemeinen Teil zu besprechen, plausibel mit dem Ionenradius dieses Elements begründet werden, für den sich gerade etwa der kritische Radienquotient von 0,44 errechnet¹⁾. Für gewöhnlich betätigt Al die KZ 6, seltener kann es mit dem stark deformierbaren O^{--} noch eine Vierergruppe bilden, wie die bekannte Vertretung für Si in Silikaten zeigt. Doch darf man allgemein bei solchen Überlegungen die neben Al vorhandenen Kationen hinsichtlich der Gitterstabilisierung nicht vernachlässigen. Die Viererkoordination erscheint nach der Erfahrung noch dort möglich, wo zwar schwächer, aber nur unbedeutend schwächer kontrapolarisierende Kationen zur Verfügung stehen wie Erdalkalien²⁾, allenfalls Alkalien, während es gegenüber Si allein schon fast ausschließlich in die normale Rolle der Sechserkoordination als »metallischere« Komponente gedrängt wird³⁾.

Bezüglich des Verhaltens gegen Fluor nun sei daran erinnert, daß A. Magnus⁴⁾ bei seinen unter idealisierenden Voraussetzungen vorgenommenen orientierenden Rechnungen zur Stabilität der $[ZF_x]$ -Komplexe für $[AlF_4]$ und $[AlF_6]$ sehr ähnliche Energiewerte errechnete, jedoch $[AlF_4]$ als ein wenig stabiler herausbekam. Gemäß dem Obigen nehmen wir an, daß eine Strukturuntersuchung für die hypokubische Kristallart Prosopit $2 Al(F, OH)_3 \cdot Ca(F, OH)_2 = CaAl_2(F, OH)_8$ (mit $a:b:c = 1,318:1:1,0591$, $\beta = 93^\circ 52'$) den Aufbau als $Ca(AlX_4)_2$ erweisen wird. $RAlF_4$ scheint unter vergleichbaren Bedingungen schon nicht mehr stabil zu sein. (Unsichere Doppelsalze $2 \overset{I}{RF} \cdot AlF_3 = R_2AlF_5$ dürften wohl auf fehlerhafter Deutung beruhen; vermutlich liegen ihnen Wassereinlagerungsverbindungen mit der KZ 6 (vgl. Kap. II b 3) zu-

1) Mit den Werten von Goldschmidt sogar ein etwas höherer Wert.

2) In diesem Sinne auch in dem neuen Strukturvorschlag von T. Barth u. E. Posnjak (J. Wash. Acad. Sci. **21**, 255. 1931) für den Spinell $MgAl_2O_4$ als $AlMgAlO_4$, mit der Hälfte der Al mit der KZ 4, der anderen mit der KZ 6.

3) In Sillimanit nur zur Hälfte, in Andalusit und Disthen bereits vollständig (in Andalusit die Hälfte mit der KZ 6, die andere Hälfte mit der KZ 5), vgl. W. H. Taylor, Z. Krist. **71**, 215. 1928.

4) A. Magnus, Z. anorg. Ch. **124**, 289. 1922.

grunde.)¹⁾ Doch ist hier auf die Mineralart Chiolith hinzuweisen, für die die durch zahlreiche analoge Erfahrungstatsachen gut gestützte, sehr wahrscheinliche Hypothese aufgestellt werden kann, daß die *KZ 4* durch Verkettung in komplizierteren Strukturen gewissermaßen stabilisiert zu werden vermag²⁾.

Magnesium ist ein zu starkes elektropositives Element, um nennenswert als Säurebildner zu fungieren, Magnesiate zu bilden. Diese chemische Erfahrung und Ausdrucksweise, ins Bild der Koordinationschemie übersetzt, heißt: Es gibt kein stabiles Gebäude aus der Wechselwirkung zwischen Mg^{+2} und $4O^{-2}$ und der gegenseitigen Abstoßung dieser in tetraedrischer Anordnung befindlichen Ionen, wenn zum Ladungsausgleich nur elektropositivere Ionen zur Verfügung stehen. Der Radienquotient liegt auch beträchtlich über dem Minimalwert für Sechserkoordination. Gegen Sauerstoff betätigt also Magnesium in Koordinationsgittern allein die *KZ 6*³⁾. Gegen Fluor liegt die Betätigung der *KZ 4* vor in den Doppelfluoriden bei Beteiligung stärker positiver Kationen, was aus den Radienwerten allein wiederum nicht abgelesen werden kann. Wie chemischerseits die Existenz von Ionenkomplexen $(MgF_4)''$ zweifelhaft ist, so liegt vielleicht — es ist dies ein Analogieschluß von

später besprochenen Verbindungen her — in den Strukturen von $\overset{I}{R_2}MgF_4$ eine durch entsprechende Kontrapolarisation entstandene Aufspaltung nach Analogie der Spinelle vor. Es wäre dies auch prinzipiell ein Analogon zu den bei *Al* besprochenen Erscheinungen. Es sind darin Ansätze zu sehen zu einer Korrektur der Radienquotienten in ihrer Bedeutung für die betätigte *KZ*.

Der günstige Radienquotient für Be^{+2} und der wiederum etwa an der Grenze stehende für B^{+3} lassen für diese Ionen, für B^{+3} u. U. die *KZ 4* gegen O^{--} bzw. F^- verständlich erscheinen. Daß in den oben

1) Vgl. das Ergebnis rein chemischer Untersuchungen von J. Heyrovsky (J. chem. Soc. London **117**, 1013. 1920; Chem. News **125**, 198. 1922), daß es in verdünnten Lösungen der Alkalialuminate Ionen $(Al(OH)_4)'$, in hochkonzentrierten $(Al(OH)_6)'''$ geben soll.

2) Hierüber vgl. eine folgende Abhandlung (II). — Ob die von R. Weinland, I. Lang und H. Fikentscher (Z. anorg. Ch. **150**, 47. 1926) dargestellte Verbindung $[AlF_4]H \cdot CN_3H_5 \cdot H_2O$, wie geschrieben, die *KZ 4* tatsächlich besitzt, wo wir als Kationpartner ein Gebilde sehr schwacher Feldwirkung zu verzeichnen haben, ließen die Genannten selbst unentschieden. Es ist auch die einzige Verbindung ihrer Art bis jetzt. Man kann sich auch eine plausible mehrkernige Formulierung mit der *KZ 6* denken.

3) In bester Übereinstimmung mit allen übrigen Erfahrungen auch in dem neuen Strukturvorschlag für die Spinelle von T. Barth u. E. Posnjak, l. c.

behandelten zwei Reihen — Zentralatome die typischen Säurebildner der zweiten Horizontale des periodischen Systems — diese beiden Ionenarten für ihre ausfallenden höheren Homologen in der beobachteten Weise gerade eintreten, ist ein spezieller Morphotropieeffekt, der hier im Rahmen der allgemeinen Erörterungen nur kurz beantwortet sei¹⁾.

Vergleicht man die Feldwirkung der isosteren Anionen in der Reihe $[ClO_4] \rightarrow [AlF_4]$, so stellt man fest, daß sie in dieser Reihe nach rechts hin dem Anfangsglied immer unähnlicher wird in der wie folgt zu kennzeichnenden Richtung: Mit der zunehmenden Größe des Zentralions bei abnehmender Ladung Abnahme der Polarisationswirkung auf die erste Sphäre, entsprechend abnehmende Deformation der Liganden, steigende Raumbeanspruchung des Komplexes, gesteigert noch durch den stufenweise zunehmenden Ersatz des O^{--} durch das schwächer polarisierbare F^- , insgesamt als Folge für isostrukturelle (wenn vorhandene) Kristallarten mit gleichem Kation zunehmende Gitterdimensionen. Der Eintritt von B für Al mit dem viel kleineren Ionenradius der Heliumschale mit zwar stärkerer Polarisationswirkung bewirkt gerade eine Kompensation in dem Sinne, daß die gesamte Feldwirkung von $[BF_4]'$ der von $[ClO_4]'$ sehr ähnlich wird und somit die Daten für die Borfluoride sehr nahe denen der Perchlorate erscheinen. Dasselbe gilt für die Anionen $[SO_4]''$ und $[BeF_4]''$.

d) Übertragung auf andere Koordinationszahlen.

Um der häufig vorkommenden KZ 6 Rechnung zu tragen, werde in dem Schema der Tabelle I die KZ von 4 auf 6 gebracht, indem 2 Moleküle HF je an 1 Molekül der sämtlichen Verbindungen angelagert werden. So erhält man das folgende theoretische Typenschema von Fluoroxysäuren (Tabelle II), das auf seine reale Bedeutung zu prüfen ist. Von vornherein werden wir von unserem Standpunkt aus erwarten, daß die Diagonalanalogien des ersten Schemas in diesem abgeleiteten von »Anlagerungsverbindungen« in gleicher Weise, ja verstärkt, auftreten. Schon ein flüchtiger Blick auf die Tabelle lehrt in der Tat, daß sie dem Chemiker und Kristallographen seit langem bekannte und ganz entsprechend angeordnete Fluoroxyverbindungen enthält, deren bisher nur teilweise bekannte Zusammenhänge hier eine überraschende Zusammenfassung erfahren, wie sie auch alle möglichen Typen überhaupt enthält. Im systematischen Teil folgen an Hand des Materials für jede einzelne Reihe die Beweise. — Was im übrigen die Vertikalkolonnen

1) Hierzu vgl. eine in Aussicht stehende Abhandlung über die Perchloratreihe; vgl. H. Seifert, Fortschr. Min. 14, 279. 1929.

dieses neuen Schemas anbetrifft, so entsprechen sie offenbar vollkommen denen des ersten, d. h. formal sind die untereinander stehenden Glieder auseinander wieder derart entstanden zu denken, daß stufenweise in erster Sphäre am Zentralatom 1 F für 1 O eintritt; formal sind die Kolonnen hier sogar noch um zwei Stufen nach oben hin zu vermehren bis zu den Hexa-oxo-säuren $H_{12-w}Z^wO_6$.

Tabelle II.

Schema der Fluoroxyverbindungen für die KZ 6.

III	IV	V	VI	VII	VIII
(H_8ZO_6)	H_8ZO_6	H_7ZO_6	H_6ZO_6	H_5ZO_6	H_4ZO_6
↓	H_7ZO_5F	H_6ZO_5F	H_5ZO_5F	H_4ZO_5F	H_3ZO_5F
	$H_6ZO_4F_2$	$H_5ZO_4F_2$	$H_4ZO_4F_2$	$H_3ZO_4F_2$	$H_2ZO_4F_2$
	$H_5ZO_3F_3$	$H_4ZO_3F_3$	$H_3ZO_3F_3$	$H_2ZO_3F_3$	HZO_3F_3
	$H_4ZO_2F_4$	$H_3ZO_2F_4$	$H_2ZO_2F_4$	HZO_2F_4	ZO_2F_4
↓	H_3ZOF_5	H_2ZOF_5	$HZOF_5$	ZOF_5	
H_3ZF_6	H_2ZF_6	HZF_6	ZF_6		

Bei den Verbindungen mit der KZ 6 drängen sich die bisher überhaupt bekannten Typen von Fluoroxyverbindungen (Fettdruck in der Tabelle!) auf einen vergleichsweise noch engeren Bereich im Schema zusammen. Ob hier »energetische Hinderungen« — rein sterische Gründe können es allein nicht sein — wirklich existieren oder ob nur mangelnde Erfahrung auf Grund bisher zu unsystematischer Versuche die Ursache ist, steht nicht fest. Gewisse Feststellungen dieser Art, jedoch ohne Begründung hat man früher für einige Elemente wie Mo , W versucht. Bemerkenswerterweise setzt sich eine Besonderheit der nie-

IV
deren Zentralionen Z auch bei höheren KZ fort. Gegen F als Liganden allein kann die KZ 6 betätigt werden, gegen O allein nur 4. Oxyfluorverbindungen scheinen gar nicht stabil, weder hier noch dort. So findet man ja auch in Silikatstrukturen stets nur um das ZA tetraedrische bzw. tetraederähnliche Sauerstoff-Viergruppen, wenn auch u. U. in verschiedenartigster Verkettung (vgl. später). Salze der formalen Zwischenstufe der Tabelle II, $H_6SiO_4F_2$, zeigen nach den bisherigen Befunden nichts anderes: Der Topas als deren scheinbar einfaches Aluminiumsalz $Al_2SiO_4F_2$ erscheint nicht als echte Fluoroxyverbindung; seine Struktur enthält gleichfalls nur SiO_4 -Gruppen, Fluor steht nicht am Si , auch im flüssigen Zustand ist ein Fluoroxyanion dieser Art nicht bekannt.

Sinngemäße Erweiterungen dieses Bauprinziips für Verbindungen, in deren Molekülen auf ein Metallatom, das Zentralatom eines angenom-

menen Anionkomplexes, bzw. 7,5 oder 8 Atome $O + F$ kommen, und die nach verbreiteter Formulierung mit der »scheinbaren« KZ 7 bzw. 5 bzw. der KZ 8 geschrieben werden, lassen sich leicht bewerkstelligen. Das natürliche System für alle drei Typen dieser Verbindungen gewinnt man durch die gleiche formale Ableitung aus den Schemata der Tabellen I und II, indem eine entsprechende Zahl von Molekülen HF hinzuaddiert gedacht wird. Die Berechtigung dieser folgerichtigen Klassifikation wird sich gleichfalls im systematischen Teil erweisen durch die analogen kristallchemischen Beziehungen der entsprechenden Diagonalreihen, soweit das bisherige Material schon reicht.

e) Einbeziehung der Homologen für die Zentralatome der Komplexe.

Bei dem Versuch, die Homologen der typischen Säurebildner einzubeziehen und analoge Diagonalreihen auf ihre Verwandtschaftsverhältnisse zu durchforschen, ist die Beachtung der folgenden Momente notwendig.

Zunächst ist eine Beschränkung gegeben durch die bisher in Radienquotienten zum Ausdruck gebrachte Existenzmöglichkeit stabiler Vierer- usw. Gruppen um die als Zentralatome gewählten Elemente. Daß weiter aber z. B. der kritische Radienquotient für die KZ 6 — Oktaederanordnung der Liganden — erfahrungsgemäß nicht die Grenze bezeichnet und bekanntlich manche, meist hochgeladene Elemente mit zu großem Ionenradius neben der gewöhnlichen oder häufigeren KZ 6 gegen O^{--} oder auch gegen F^- noch in recht stabilen Verbindungen die KZ 4 betätigen, ist bisher selten als im Sinne der Radienhypothese eigentlich unerklärt klar herausgestellt¹⁾. L. Pauling²⁾ hat in der diskutablen Hypothese von den »shared electron pair bonds«, einmal kurz geäußert, offenbar dem mehr homöopolaren Charakter der Bindung innerhalb der Komplexe die »räumliche« Möglichkeit als Ursache zuschreiben wollen. — Übrigens ist chemischerseits bei reinen Fluorosalzen solcher hier in Frage kommenden Elemente mehrfach die Erfahrung gemacht worden, daß die Salze mit der höheren KZ aus Lösungen zu erhalten sind, die an dem betreffenden Metallfluorid relativ reich sind,

1) Vgl. jedoch P. Niggli, Z. Krist. **74**, 375. 1930. Einen der Gründe für die dort entwickelten Gedanken gegen die Vorstellungen der Ionenradienhypothese kann man in diesem Tatbestand sehen. — Daß KZ und Wertigkeitsstufe eines Elements Beziehungen zeigen, ist etwas anderes und mit dem Gang der Ionenradien mit Wertigkeitswechsel erklärt. Gerade die niederen Wertigkeitsstufen von Elementen höherer Ordnungszahl zeigen die KZ 6 statt und neben der KZ 4. Daß auch hier Überschreitungen im Sinne der Radienquotienten vorkommen, fällt dann wieder unter den oben behandelten Gesichtspunkt.

2) L. Pauling, J. Am. chem. Soc. **51**, 4010. 1929.

die mit niederer KZ dagegen aus daran relativ armen Lösungen. Diese Erfahrungen, die auf komplizierten Ionengleichgewichten, Einflüssen der Hydratation u. dgl. beruhen, müssen an geeigneten Beispielen erst eingehend quantitativ erforscht werden, um sie für unsere Fragestellung nutzbar zu machen.

Für uns steht ferner außer Frage, daß sich im ganzen auch hier, von den soeben genannten chemischen Tatsachen abgesehen, der Einfluß der anderen vorhandenen Kationen, ihre Polarisationswirkungen relativ zu der der Zentralatome, ihre Zahl, Art und Verteilungsmöglichkeit in den dichten Gitterträgerpackungen von wesentlicher Bedeutung sind.

Prinzipiell ist bei homologen Reihen der typischen Säurebildner niederer Ordnungszahl eine noch engere Verwandtschaft als bei diesen zu erwarten, da mit der Steigerung der Periodenzahl des periodischen Systems die Unterschiede in den Ionenradien der Elemente jeder Halbperiode prozentisch immer geringer werden.

Als feinerer Maßstab des Quantitativen beherrscht die Morphotropie naturgemäß weiterhin die kristallchemischen Zusammenhänge.

Beim Übergang zu höheren Homologen tritt im Prinzip schließlich noch ein neuer Faktor auf. Die großen Perioden des Systems der Elemente liefern zwei Sorten von Ionen, solche vom Edelgastyp und solche vom Cuprotyp. Es wird gegebenenfalls zu untersuchen sein, ob und welchen Einfluß dieser unterschiedliche Bau der Zentralionen auf die Gestaltung der kristallchemischen Beziehungen der Diagonalreihen besitzt.

Hier sei auch noch kurz das Problem der Existenz von Fluoroxylkomplexen mit Zentralatomen Z diskutiert. Wie schon festgestellt wurde, scheinen bei denen aus den beiden ersten Horizontalen des Periodischen Systems nach allen bisherigen Kenntnissen und vergeblichen experimentellen Bemühungen solche Komplexe nicht stabil zu sein¹⁾. Demgegenüber liegen aber gewisse Erfahrungen vor, die deren Existenz für die höheren Homologen der Kolonne IV auch für die üblichen Drucktemperaturbereiche des experimentierenden Chemikers recht wahrscheinlich machen, ja in einem einzigen Fall sichergestellt haben. Dieser letzte betrifft die später im systematischen Teil noch eingehender behandelten Fluoroxypertitanate, Produkte, die z. T. auch gut kristallisiert, somit gut definiert, vorlagen.

1) SiF_4 gilt als einzige, sicher bekannte Verbindung; O. Ruff (Chemie d. Fluors. Berlin 1920, 120) wiederholt aber die Angabe eines ganz unsicheren Oxyfluorids (nach Schiff, 1865), das bei der Einwirkung von feuchter Luft auf SiF_4 entstehen soll.

Schon vor langen Jahren wollte A. Piccini¹⁾ bei vorsichtigem Erwärmen des Persalzes $TiO_2F_2 \cdot BaF_2$ im Vakuum einen Rückstand von der Zusammensetzung $TiOF_2 \cdot BaF_2$ erhalten haben, aus dessen chemischem Verhalten er den Schluß auf eine Verbindung $Ba[TiOF_4]$ statt eines bloßen Gemisches von TiF_4 , TiO_2 , BaF_2 ziehen zu dürfen glaubte. Später bekam er²⁾ beim Behandeln der Lösung von Ammoniumfluortitanat mit Ammoniak ein durch Wasser zersetzbares, kompliziert zusammengesetztes Produkt, dessen chemische Individualität nicht genügend gesichert erscheint, dessen eine Komponente aber die erwartete Verbindung $(NH_4)_2TiOF_4$ sein konnte. Ganz neuerdings beschäftigten sich H. Ginsberg und G. Holder³⁾ eingehender mit der Verbindung K_2TiF_6 ; aus den aufgenommenen Zersetzungskurven schlossen sie auf die Bildung einer bei etwa 500° C stabilen Verbindung, die sie nach Analysen als eine den vorigen analoge Verbindung $K_2[TiOF_4]$ ansprechen konnten. In der Tat läßt übrigens auch die enge Verwandtschaft von V und Ti — vgl. die Ionenradien dieser Elemente (Goldschmidts Diagonalregel) sowie die Existenz von Fluoroxykomplexen bei V — solche Verbindungen bei Ti als recht wahrscheinlich erscheinen.

Zirkonoxyhalogenide waren länger bekannt, nur keine sicheren mit Fluor. Die als $ZrF_4 \cdot 3 H_2O$ bekannte Verbindung will E. Chauvenet⁴⁾ auf Grund des chemischen Verhaltens, der hydrolytischen Erscheinungen und der Existenz von Zirkonyl $[ZrO]$, als $ZrOF_2 \cdot 2 HF \cdot 2 H_2O$ gedeutet wissen, wie er denn auch entsprechende anhydre und anhydrofluorierte Produkte erhalten zu haben angibt: $ZrOF_2 \cdot H_2O$, $ZrOF_2 \cdot 2 H_2O$, $ZrOF_2 \cdot 2 HF$. Aber Salze dieser formal sämtlich als Fluoroxysäuren in unsere Schemata passenden Stufen sind bisher nicht bekannt geworden.

Schließlich wies O. Ruff⁵⁾ die Existenz des $ThOF_2$ zunächst einmal nach, dann auch die eines salzartigen Produkts $ThOF_2 \cdot HF \cdot 2 H_2O = ? [ThOF_2(H_2O)_2(HF)]$, wie denn schon E. Chauvenet⁶⁾ durch Erhitzen des amorphen Thorfluorids im Fluorwasserstoffstrom das Oxyfluorid $ThOF_2$ darstellte.

Wir können also nach allem hoffen, durch zweckmäßig geleitete systematische Experimente die Systematik unserer Diagonalreihen auch an den Kreuzungsstellen mit der Kolonne IV durch Verbindungen in Zukunft zu vervollständigen.

1) A. Piccini, Gazz. 17, 479. 1887. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 21 [Ref.], 224. 1888.)

2) A. Piccini, Rend. Accad. Lincei 1890 I, 568 (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24 [Ref.], 186. 1891). 3) H. Ginsberg und G. Holder, Z. anorg. Ch. 190, 407. 1930.

4) E. Chauvenet, C. r. 164, 727. 1917. 5) O. Ruff, Die Chemie des Fluors. Berlin 1920, S. 121. 6) E. Chauvenet, C. r. 146, 974. 1908.

f) Die **KZ3** und mehrkernige Anionkomplexe.

Es sei noch die Frage sog. Nebenreihen behandelt. Es sollen darunter Reihen verstanden werden mit stufenweisem Eintritt von Fluor für Sauerstoff ganz nach Art der Tabellen I, II, die sich von anderen Säurestufen ableiten, sei es mit einer **KZ** niedriger als 4, sei es mit mehrkernigen Anionkomplexen unter Erhaltung der **KZ** 4 usw. Die Existenz derartiger Verbindungen wird theoretisch zugegeben werden müssen. Das Erfahrungsmaterial ist bis jetzt außerordentlich spärlich. Aber schon die Existenz mancher Oxyfluoride läßt es als möglich erscheinen, daß bei vorsichtig und zweckmäßig geleitetem Experiment entsprechende Fluoroxysäuren ebenso wie die früher gleichfalls unbekannten fluorierten Phosphorsäuren gewonnen werden können.

So kann z. B. das Thionylfluorid SOF_2^1) zu der schwefligen Säure H_2SO_3 formal in Beziehung gesetzt werden. Man könnte ein dem wohl definierten Pyrosulfurylchlorid $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ entsprechendes Fluorid versuchen herzustellen, das in Beziehung zur Pyroschwefelsäure stehen würde; man denke hierbei an die Beobachtung, daß leicht dissoziierbare Sulfate beim Erhitzen zur Rotglut im CCl_4 -Dampf neben anderen Produkten jenes $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ liefern, und man beachte ferner, daß letzteres auch entsteht durch Entziehung von Wasser aus Chlorsulfonsäure als deren Anhydrid $2\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl} - \text{H}_2\text{O} = \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, wie auch die Auffassung als »Dichlorid« der Pyroschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ mit symmetrischer Konstitution des Moleküls. Nach einer freundlichen Privatmitteilung von Herrn Dr. W. Lange sind aber bisher Bemühungen um die Herstellung fluorierter Säuren anderer Stufen beim Schwefel erfolglos gewesen.

Ein dem Pyrophosphorylchlorid $\text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4$ analoges Fluorid, von der Pyrophosphorsäure über eine Reihe von Fluoroxysäuren ableitbar, ist gleichfalls unbekannt. Nach einer freundlichen Privatmitteilung von Herrn Dr. W. Lange ist auch hier jegliche Bemühung um die Darstellung fluorierter Säuren anderer Stufen ohne Erfolg geblieben.

Sehen wir von den an Zahl geringen Anionkomplexen mit der sicheren **KZ** 3 ab, so handelt es sich hier um die »mehrkernigen« Komplexe im Sinne der in Koordinationsformeln schreibenden Molekülchemie. Obwohl, wie gesagt, Erfahrungsmaterial über fluorierte Säuren kaum vorliegt, so daß sich eine Systematik im II. Teil vorläufig ebenso erübrigt wie für das Gebiet der Verbindungen mit der **KZ** 3 mit ihren an Zahl geringen, völlig ungeklärten Fluorierungsmöglichkeiten, seien doch einige prinzipielle Fragen in ihrer Bedeutung für die Konstitution kurz erörtert.

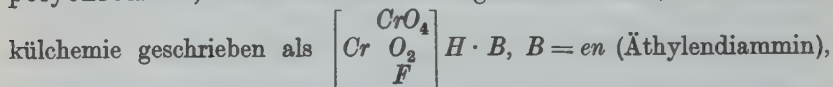
Die an Silikaten bereits gewonnene Erkenntnisstufe gibt die weite Grundlage ab. Es wird die Aufgabe der nächsten Zeit sein, auch praktisch

1) Eine analoge Selenverbindung ist noch nicht eindeutig erwiesen, im Gegensatz zu den anderen Oxyhalogeniden SeOCl_2 und SeOBr_2 , ableitbar von der selenigen Säure H_2SeO_3 .

2) Über falsche »Fluorsäuren« anderer Oxydationsstufen vgl. später.

durch Röntgenuntersuchungen die Verallgemeinerung der dort herrschenden Bauprinzipien zu erweisen. Für uns ist von Interesse die Feststellung, welche der als Ionen in Lösung oder Schmelze nachgewiesenen mehrkernigen Anionkomplexe etwa im Kristallbau als isolierte Baugruppen existieren und welche dies nicht tun, bzw. welche Baugruppen umgekehrt im Kristallbau endliche oder unendliche ring-, ketten- usw. -artige Zusammenhänge bilden, was ja offenbar in engstem Zusammenhange steht mit der praktischen Zahl $m:n$ bei $[Z_mX_n]$ der Molekularformel.

R. Weinland und H. Staelin¹⁾ z. B. haben dargestellt Fluoropolychromate, leider bisher nur von organischen Basen, von der Molekülchemie geschrieben als



Pyridin, Chinolin, denselben Basen, von denen es auch fluorfreie Polychromate gibt, von uns formuliert als $[Cr_2O_6F] H \cdot B$. Für sie wird man in Analogie zu den experimentell erprobten Fällen isolierte Anionbaugruppen annehmen, derart daß zwei CrO_4 -Tetraeder verkettet sind und ein O^{--} gemeinsam haben²⁾.

Dann ist die Frage durchaus diskutabel, ob, wenn auch in bezug auf das einzelne Zentralatom einer Vierergruppe jede Koordinationsstelle gleichberechtigt ist, hinsichtlich der Fluorierung die freien O^{--} nicht andere Bedingungen darbieten als jene inneren »Komplexbrückenstellen«. Das ist für die Zahl existierender fluorierter Stufen von Bedeutung. Fragen wie die folgenden lassen sich vorläufig aber nur formulieren:

1. Kann die Brückenstelle überhaupt fluoriert werden?

2. Kann die Brückenstelle etwa nur allein fluoriert werden, weil

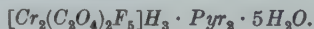
a) hierdurch die Symmetrie des Komplexes aufrechterhalten werden kann, b) Fluorierung einer der freien Stellen durch die Symmetriever-

1) R. Weinland u. H. Staelin, Z. anorg. Ch. **186**, 313. 1924.

2) Es sei an dieser Stelle anhangsweise hingewiesen auf kompliziertere Fluoroacidoanionen dieses Dichromattypus, die von R. Weinland und W. Hübner (Z. anorg. Ch. **178**, 275. 1928) dargestellt wurden: an die Stelle der O^{--} treten dort Oxalatreste (C_2O_4), wobei zu bemerken ist, daß, sollen diese nur eine Koordinationsstelle besetzen, zur Aufrechterhaltung der KZ4 Wassermoleküle in dem Komplex eingelagert werden müßten. Es handelt sich um



mit nicht weniger als 4 Deutungsmöglichkeiten in der Ebenendarstellung von Molekularformeln, wobei sogar z. T. die (C_2O_4) -Gruppen als 2 KSt besetzend gedacht werden; ferner wird angegeben



ringerung bereits zur Instabilität der offenbar empfindlicheren gekoppelten Komplexe führt?

Gleiche Fragen gelten natürlich sinngemäß für die höher komplexen Bauzusammenhänge, wie sie von Silikaten bekannt geworden sind.

Ein in dieser Hinsicht besonders fruchtbares Arbeitsgebiet bezeichnet fraglos die in Umfang und Kompliziertheit bekannterweise an das *Si* erinnernde Molekül- und Kristallchemie der Borsäuren und die ihrer noch wenig untersuchten Derivate, der sog. Fluorborsäuren.

Wie man hinsichtlich der Konstitution der Borsäuren chemischerseits keine übereinstimmenden Anschauungen vorfindet, so ist auch in keinem Fall in Kristallen die Art der Baugruppen sicher festgestellt. Da es in Lösungen nach allen bisherigen Untersuchungen anscheinend nur Ionen (HBO_3)' und (BO_3)' gibt, so wären wohl in völliger Analogie zur Kristallchemie der Silikate alle komplexen Polyborsäureanionen, nur im Kristallbau erscheinend, in ring-, ketten- usw. Zusammenhängen vorhanden, bei denen es wie bei den einfachsten Typen, den Metaboraten, zunächst noch zweifelhaft sein kann, mit welcher KZ das Bor gegenüber Sauerstoff auftritt. In der Literatur findet man im allgemeinen 3, selten 4 angegeben. In der chemischen Literatur mehren sich neuerdings anscheinend die Befürworter einer KZ 4; doch findet man auch Kombinationen der KZ 3 und 4 in derselben Verbindung angegeben. Einfache scheinbare Anionen wie (BO_2) bei den Metaboraten, (BO_3) bei den Orthoboraten, (B_2O_5) bei den Diboraten ließen sich gewiß am einfachsten als einfache oder einfach verbundene Dreiergruppen mit gewissen gemeinsamen O-Ionen deuten.

Von dem starken Komplex $[BF_4]$ her leiten wir vorläufig die Berechtigung der Arbeitshypothese ab, für komplexe Fluorborsäuren die KZ 4 anzunehmen. Im Bor haben wir wieder einen jener interessanten Fälle vor uns wie bei Aluminium, wo in Abwandlung der durch Radienquotienten vorgeschriebenen KZ, wobei der Radienquotient nahe einem kritischen liegt, ein deutliches Schwanken erscheint. Vielleicht kann man die bisherige Erfahrung bereits dahin zusammenfassen, daß isolierte Sauerstofftetraeder mit Bor als Zentralatom instabil sind, daß aber kompliziertere Bauzusammenhänge solcher, unter Umständen unter Zwischenschaltung von Boratomen mit der KZ 3, bereits existieren können, und daß auch, sobald Fluor neben Sauerstoff als Ligand erscheint, die KZ 4 herrscht. Stabile Fluorierung von Dreierkomplexen erscheint aber auch möglich. Selbstverständlich sind dabei, wie bereits früher betont, auch Art und Menge der neben Bor vorhandenen Kationen höherer oder niederer Ladung in Betracht zu ziehen.

Versuchen wir nun die Formulierung des einmal aus Schmelze erhaltenen Kaliumfluorometaborats¹⁾ $B_2O_3 \cdot 2 KF = K_2B_2O_3F_2 = \overset{F}{KO} \rangle B \cdot O \cdot B \langle \overset{F}{OK}$, so denken wir uns konsequent die Herleitung der zugrundeliegenden Fluoroxysäure aus $H_4B_2O_5 = 2 B(OH)_3 - H_2O$, als Verbindungsform durchaus bekannt. Wir stellen uns die einfachst denkbare Möglichkeit im Kristallbau vor, isolierte zweikernige Anionkomplexe, die das folgende ebene Bild plausibel zur Darstellung bringen kann, $K \left[\overset{O}{F} B O \overset{O}{B} F \right] K$. Hier hätten wir also eine symmetrische Fluorierung der freien äußeren *KSt.* Diese Vorstellung wäre röntgenographisch nachzuweisen.

Schließen wir noch das Kaliumfluoroorthoborat¹⁾ $KBO_2 \cdot KF = K_2BO_2F = F - B \langle \overset{OK}{OK}$ an, das wir als einmalig fluoriertes Orthoborat auffassen können und das vielleicht im Kristallbau isolierte Dreiergruppen $[BO_2F]$ besitzt, für das aber in Analogie zu den Borsäuren als wahrscheinlicher eher zweikernige isolierte Komplexe mit 2 Brückenstellen in Vorschlag zu bringen wären: $K \left[\overset{O}{F} B \overset{O}{O} B \overset{O}{F} \right] K$.

Mehrkernig müssen auch Uranfluoroxysalze von organischen Basen, wie sie neuerdings von F. Olsson²⁾ hergestellt wurden, gedeutet werden. Es ergaben sich bei diesen Untersuchungen zwei Typen solcher, wobei wahrscheinlich wegen der *KZ* 6 für *U* Teile des »Kristallwassers« als Einlagerungswasser³⁾ im Komplex aufzufassen sind: $B \cdot (U_2O_4F_5) \cdot n H_2O$, $B(U_3O_6F_7) \cdot n H_2O$.

g) Die echten Fluoroxyverbindungen als die strenge Strukturtheorie nicht befriedigende Kristalle.

Es ist dem Kristallographen interessant zu erfahren, daß man sich von chemischer Seite, die Konstitution des Moleküls betreffend, gefragt hat, »an welcher Stelle des Komplexes« im nicht dissoziierten Molekül erste Sphäre und Außenteile, die dissoziierenden Metallatome, »zusammenhängen«. M. a. W., an einem Beispiel demonstriert,

ob die Formel von KSO_3F ⁴⁾ $\left[\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ F \quad S - O \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array} \right] H$ oder $\left[\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad S \dots F \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array} \right] H$ bzw.

1) Schiff und Sestini, Lieb. Ann. 228, 83. 1885.

2) F. Olsson, Z. anorg. Ch. 187, 112. 1930.

3) Vgl. Kap. II b 3.

4) R. Weinland, Einführung usw., S. 237.

von $NH_4MoO_2F_3$ ¹⁾ $\left[\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ Mo \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array} \begin{array}{c} F_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ F \end{array} \right]^{NH}$ oder $\left[\begin{array}{c} F_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \\ \diagup \quad \diagdown \\ Mo \\ \diagdown \quad \diagup \\ F \end{array} \right]^{NH}$ zu schreiben

sei. So auffällig uns auf dem Boden der Lehre von Werner, für den die Koordinationszahl deutlich stets eine Raumzahl war, diese Fragestellung erscheint, so verständlich ist der Schluß der so fragenden Chemiker, daß sich die Frage nicht beantworten lasse, außer »für direkt gebundene, nicht ionogene Säurereste und für Moleküle, die durch Nebenvalenzen gleichfalls direkt mit dem Zentralatom vereinigt sind«. Für den Kristallchemiker erscheint heute, wo wir uns, wie unsere Darstellungsweise auch zeigt, von »Haupt«- und »Nebenvalenzen« so freigemacht haben, nicht nur für den Kristallbau, wo in mehr oder weniger hochsymmetrischer Anordnung solche Komplexe von Kationen in zweiter Sphäre allseitig umgeben sind, die ihrerseits neue Koordinationszentren darstellen und von den O^{--} gleichfalls hochsymmetrisch mit bestimmter KZ umgeben sind, sondern selbst für das freie Molekül diese Frage völlig falsch gestellt.

Dagegen ist für den Kristallbau dieser Verbindungen eine immerhin ähnliche Frage ein theoretisch bedeutsames, in der letzten Zeit viel behandeltes Problem, nämlich die nach der Verteilung der O^{--} und F^- Ersetzen diese gleichberechtigten Liganden einander statistisch im Gitter, nehmen also gemeinsam die sämtlichen gleichwertigen Punkte einer bestimmten n -zähligen Punktlage ein ($n = m \Sigma(O + F)$), oder nehmen sie in gesetzmäßiger Anordnung verschiedene Punktlagen ein? Wir vertreten mit der Mehrzahl der Forscher den ersten Standpunkt und nehmen also die damit bedingte Verletzung der strengen Strukturtheorie in Kauf, während im anderen Fall z. B. Symmetrierniedrigung auf die einer Untergruppe unter Erhaltung der Zelle, mit Verteilung der Einzelkomponenten auf verschiedenartige Punktlagen die notwendige Folge wäre²⁾. Die letztere Alternative scheint besonders bei Verhältnissen von $O:F$ wie 1:2, 1:3, 1:5 recht gezwungen, ebenso auch durch Überlegungen über den Wachstumsmechanismus solcher Ionenkristalle kaum gestützt.

Mehrfach gemachte Beobachtungen über optische Anomalien an kubisch kristallisierenden Fluoroxysalzen³⁾, die systematisch zu erweitern wären, können gleichfalls im Sinn der angenommenen Auf-

1) l. c. S. 310.

2) Eine andere Möglichkeit, die Bildung von Übergittern (Vergrößerung der Zelle), wäre röntgenographisch allerdings erst systematisch nachzuprüfen. Bisher liegen Anzeichen hierfür nicht vor, doch ist ja auch das Beugungsvermögen von O^{--} und F^- sehr ähnlich. Vgl. L. Pauling, J. Am. chem. Soc. 46, 2738. 1924.

3) Vgl. L. Bucca, Gazz. 18, 192. 1888.

fassung gedeutet werden — vgl. die analogen Erfahrungen bei Topas, wo (OH) für F bis zu bestimmtem Betrage in der theoretischen Formel $Al_2F_2SiO_4$ eintritt¹⁾.

Erfahrungen, ob und wie weit bei Fluoroxyverbindungen mit immerhin konstantem Verhältnis von $O:F$ durch Untersuchung makroskopisch wahrnehmbarer Kristalleigenschaften in unseren Reihen Symmetrieunterschiede feststellbar sind (Ätzfiguren, u. U. piezoelektrisches Verhalten), liegen leider nicht vor und müssen einmal systematisch in Angriff genommen werden. Ich selbst habe solche Feststellungen an Salzen der Perchloratreihe nicht treffen können, doch waren die Kristalle meist auch recht klein. Ganz allgemein dürften solche Untersuchungen außerordentlich schwierig ausführbar sein, da die Salze ja größtenteils recht instabil sind und sich schon an der Luft unter Abgabe von HF trüben.

Aber auf meine Bitte hin hat Herr Dr. P. Terpstra-Groningen 1929²⁾ einige ihm übersandte Präparate von Fluorsulfonaten von K , NH_4 ³⁾, $C(NH_3)_4$ nach der Methode von Giebe-Scheibe⁴⁾ auf ihr piezoelektrisches Verhalten untersucht. Es ergab sich der gleiche negative Befund für sie wie für $KClO_4$, NH_4BF_4 , ein Ergebnis, das durch entsprechende Angaben von W. Schneider⁵⁾ für $KClO_4$, $KMnO_4$ erhärtet wird.

II. Systematik der echten Fluoroxyverbindungen auf Grund des Gesetzes der Diagonalverwandtschaften.

Die Schemata der folgerichtig aufgebauten Tabellen I und II und andere analoge für weitere KZ bieten mit ihrem Gesetz der Diagonalverwandtschaften die Grundlage für die gesuchte natürliche Klassifikation aller »echten« Fluoroxyverbindungen, damit zugleich den Ausgangspunkt für weitere systematische Forschung zur Vervollständigung der bereits erarbeiteten oder noch unsicheren Ergebnisse. Was die praktische Durchführung der Systematik der Fluoroxyverbindungen einschließlich ihrer zum vollständigen Vergleich notwendig einbezieharen Grenzkörper, der reinen Sauerstoffsalze und Doppelfluoride, anbelangt, so kann man

1) Vgl. F. Rinne, Z. Krist. **63**, 236. 1926.

2) Herrn Dr. P. Terpstra sei auch an dieser Stelle für sein freundliches Entgegenkommen und für die Ausführung dieser Versuche herzlichst gedankt.

3) Das Ergebnis für dieses Salz ist streng genommen unsicher, da trotz aller Vorsichtsmaßregeln das übersandte Präparat ein wenig feucht gewesen sein soll (wohl von den zahlreichen Mutterlaugeneinschlüssen dieses Salzes beim Zerkleinern herrührend!). 4) Vgl. S. B. Elings u. P. Terpstra, Z. Krist. **67**, 279. 1928.

5) W. Schneider, Z. Physik. **51**, 263. 1928.

unter Berücksichtigung der Homologen für jeden Formeltypus einer Diagonalreihe eine zweidimensionale Gruppierung für alle Salze mit gleichem Kation vornehmen, indem man etwa in einem Diagramm nach der x -Achse die Kolonnenzahl des periodischen Systems, nach der y -Achse die dazu gehörigen Anionen der Reihe nach aufträgt. Trägt man nach der dritten Dimension noch die sämtlichen gleichwertigen Kationen auf, geordnet nach dem Ionenradius, unter Einbeziehung solcher Elemente, deren normale Valenzbetätigung sie in eine andere Kolonne des periodischen Systems verweist, wie z. B. Tl bei den Alkalien, so ergibt sich ein dreidimensionales Gebäude sämtlicher Verbindungen des Typus. Man sieht, daß die Einbeziehung der Fluoroxyverbindungen mit ihrer Gitterisomorphie der Ionen O^{--} und F^- nach einer anderen Richtung hin eine interessante Erweiterung des Systems von Morphotropiebeziehungen in bestimmten Salztypen, wie z. B. A_2BX_4 , ABX_4 bedeutet. In den von uns gekennzeichneten dreidimensionalen Schemata kann man bei vollständiger Kenntnis in sehr übersichtlicher Weise jedem Strukturtypus für gleiche p - T -Bedingungen einen bestimmten Raumbereich zuordnen.

a) Verbindungen mit der $KZ\ 4$.

Für eine Beweisführung der im I. Teil dargelegten Prinzipien kommen aus verständlichen Gründen, wegen der leichten Zugänglichkeit und Billigkeit (selten, wie unter a, Ziffer 1, wegen Schwerlöslichkeit zugleich), im wesentlichen meist nur die Salze der Alkalien in Frage. In erster Linie finden dann hier die Gedankengänge ihre Durchführung an den Säuren und Salzen der typischen Säurebildner der 2. Horizontale des PS ; es schließt sich das spärliche Material über die Homologen zur Vervollständigung des dreidimensionalen Morphotropiebildes der Typen an.

1. Typus RZX_4 .

Die Perchlorsäurereihe HZO_xF_{4-w} mit $w = x + 3^1$.

An die wesentlichen Züge der chemischen Charakteristik der Perchlorsäure $HClO_4$ sei kurz erinnert: starker, sehr beständiger Säurecharakter, größtenteils kristallwasserhaltige, zerfließliche, sehr leicht lösliche Salze, demgegenüber schwerer lösliche kristallwasserfreie Salze der Alkalien (außer Li), ausgeprägte Tendenz zur Bildung gut kristallisierender, schwer löslicher Salze von organischen Stickstoffbasen (Ammonium-, Carbonium-, Oxoniumsalze), charakteristische Schwermetall-

1) w bedeutet hier und weiterhin die Wertigkeit des Zentralatoms des Anionkomplexes.

ammoniakalsalze, die Hexamminverbindungen der Typen $[Me(NH_3)_6]^{II}(ClO_4)_2$ und $[Me(NH_3)_6]^{III}(ClO_4)_3$.

Die enge Übereinstimmung des chemischen Verhaltens der Borfluorwasserstoffsäure $HB\overset{I}{F}_4$ mit diesen Daten ist, abgesehen von den länger bekannten schwer löslichen Alkalisalzen $R\overset{I}{B}\overset{I}{F}_4$, wesentlich das Ergebnis jüngster Untersuchungen¹⁾: Organische Niederschlagsbildungen wie oben, Nitronsalz, Hexamminmetallsalze, alles analog der $HClO_4$. Die $HB\overset{I}{F}_4$ ist auch eine starke Säure, aber sie erleidet mit der Zeit und beim Erwärmen schneller Hydrolyse:



Das der Perchlorsäure noch weitgehend ähnliche Verhalten der Fluorsulfonsäure HSO_3F wurde von W. Traube und Mitarbeitern²⁾, insbesondere von W. Lange³⁾ klargestellt. Man findet auch hier schwer lösliche Alkalisalze, die gleichen charakteristischen Farbreaktionen und Niederschlagsbildungen mit organischen Basen⁴⁾. Abweichungen sind nur quantitativer Natur: gesteigerte Löslichkeit der Salze, schwache Hydrolyse der freien Säure und der Salze mit Zeit- und Temperatursteigerung (in alkalischer Lösung beständiger als in saurer).

Demgegenüber ist das chemische Verhalten der Difluorphosphorsäure HPO_2F_2 , schon als in der »Entartung« begriffen bezeichnet worden⁵⁾. Die Löslichkeit der Salze, ebenso die hydrolytischen Erscheinungen sind erheblich gesteigert. Gewisse der sonst charakteristischen Salze der Reihe können hier durch Ausfällung überhaupt nicht mehr isoliert werden, z. B. das *o*-Toluoldiazonium- und das Pyridinsalz; auch Methylenblau und Malachitgrün geben keine Niederschläge mehr. Durch Destillation der Salze mit Schwefelsäure gelingt es nicht mehr, die freie Säure herzustellen; von ihr kann nur noch eine sehr verdünnte wäßrige Lösung von beschränkter Haltbarkeit erzielt werden.

Auf die kristallographische Analogie von Alkaliperchloraten und Alkaliborfluoriden haben Zambonini⁶⁾ bereits vor langen Jahren,

1) E. Wilke-Dörfurt u. G. Balz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 115. 1927; Z. anorg. Ch. **159**, 197. 1927. H. Funk u. F. Binder, Z. anorg. Ch. **155**, 327. 1926; **159**, 124. 1927. W. Lange, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2107. 1926.

2) W. Traube u. Gen., Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1272. 1919; **54**, 1620. 1921.

3) W. Lange, Diss. Berlin 1923; Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2107. 1926; **60**, 962. 1927.

4) Vgl. auch E. Wilke-Dörfurt, G. Balz u. A. Weinhardt, Z. anorg. Ch. **185**, 417. 1930. 5) W. Lange, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 962. 1927; **62**, 786. 1929.

6) F. Zambonini, Z. Krist. **41**, 60. 1906.

später unter Einbeziehung der Permanganate außer nochmals Zambonini¹⁾ auch Barker²⁾, Langmuir³⁾ hingewiesen. Grimm und Wagner⁴⁾, eingehender Stauffer⁵⁾ berichten über das Gelingen von Mischkristallbildung von KBF_4 und $KMnO_4$. W. Lange l. c. konnte Mischkristalle erzielen von den Fluorsulfonaten und Perchloraten von Cs , K , Li , $N(CH_3)_4$ und Cu -4-pyridin; ebenso von Fluorsulfonaten mit Permanganaten von Cs , K , $N(CH_3)_4$. Doch waren diese Versuche rein qualitativ; eine verbesserte quantitative Untersuchung des Systems $KClO_4$ — KSO_3F ist in den Anfängen begriffen. Über das Ergebnis ist schon kurz, für den vorliegenden Zweck ausreichend, in positivem Sinne berichtet⁶⁾. E. Wilke-Dörfurt u. Gen.⁷⁾ stellten kubische Hexamminsalze (von Ni , Co) und weitere Derivate dieser von der Fluorsulfonsäure her und erhielten auch anscheinend lückenlose Mischkristallreihen mit denen der HBF_4 , $HClO_4$ und $HMnO_4$; desgleichen wurden dargestellt lückenlose Mischkristallreihen der analogen Chromhexaharnstoffsalze von HSO_3F , HBF_4 , $HMnO_4$ vom Typus $[Cr(CON_2H_4)_6] (ZX_4)_3$. In allen diesen Verbindungen erwies sich dabei übrigens das (MnO_4) -Ion weitgehend stabilisiert.

Das bisherige Erfahrungsmaterial über analoge Fluoroxyverbindungen der KZ 4 für höhere Homologe ist noch recht unvollkommen. Vor allem ist noch keine Entscheidung zu fällen, ob wiederum aus energetischen Gründen, die in die Ionenradien noch nicht eingegangen sind, im Schema gewisse Typen vollständig fehlen, worauf gewisse experimentelle Erfahrungen hinzuweisen scheinen, oder ob nur mangelnde systematische Erforschung die Ursache dieser Erscheinung ist.

Auf die nahe Verwandtschaft der Alkalipermanganate $\overset{I}{RMnO_4}$ mit den Perchloraten braucht nur hingewiesen zu werden⁸⁾. Bezüglich der Morphotropiebeziehungen zu den Alkaliperjodaten und -perhenaten $\overset{I}{RJO_4}$, $\overset{I}{RReO_4}$ ist in großem Umriß gerade von V. M. Goldschmidt⁹⁾ das Material wieder überblickt worden. Hiernach scheint es nicht, als ob der Bau des Zentralions von nennenswertem Einfluß ist auf den Gittertypus, wenigstens nicht bei hoher Ordnungszahl.

1) F. Zambonini, Rend. Accad. Lincei (5a) **31** II. 1922.

2) Th. V. Barker, J. chem. Soc. London **101**, 2484. 1912.

3) I. Langmuir, J. Am. chem. Soc. **41**, 1543. 1919.

4) H. Grimm u. G. Wagner, Z. physikal. Ch. **132**, 131. 1928.

5) H. Stauffer, Diss. Würzburg 1928.

6) H. Seifert, Fortschr. Min. **14**, 279. 1929.

7) E. Wilke-Dörfurt, G. Balz u. A. Weinhardt, l. c.

8) Vgl. etwa P. Groth, Chem. Kryst. **2**, 163ff.

9) V. M. Goldschmidt, Fortschr. Min. **15**, 73. 1931.

Jedenfalls tritt dort hinter der 3. (4. großen) Periode anscheinend der gleiche Strukturumschlag ein, der sich in der Kolonne VI zwischen dem *Rb*- und *Cs*-Fluorsulfonat zeigte und sich hier nun zum nächst höheren Homologen, dem Chrom, fortsetzt. Ist auch eine Säure $HCrO_3F$ frei bisher nicht hergestellt¹⁾, ebensowenig einwandfrei ein Ion $(CrO_3F)'$ in seiner Existenz nachgewiesen²⁾, so ist doch die kristallographische Analogie der von A. Streng³⁾ approximativ gemessenen, an der Luft schnell matt werdenden, roten tetragonalen Kristalle von Kaliumfluorochromat $KCrO_3F$ — ein analoges Ammoniumsalz⁴⁾ NH_4CrO_3F ist untersucht — höchst auffällig und läßt in ihnen so gut wie sicher die natürlichen Verwandten der Fluorsulfonate sehen⁵⁾.

Weiter zurückliegende Untersuchungen über Telluroxyfluoride und deren Salzderivate⁶⁾ waren in ihren Ergebnissen nicht eindeutig. Ob ein Kristallisationsprodukt aus stark abgekühlten flußsauren Tellurdioxydlösungen, angegeben als $TeF_4 \cdot TeO_2 \cdot 2 H_2O$ als $[TeOF_2(H_2O)]$ gedeutet werden darf, wäre von nicht geringem theoretischem Interesse. Es würde dies zeigen, daß vierwertig fungierende Zentralatome, wenn sie einer anderen als der Kolonne IV des periodischen Systems entstammen, Fluor neben Sauerstoff als Liganden in stabilen Komplexen binden können. Vielleicht könnte diese Erscheinung dann mit dem Bautypus des Zentralions in Zusammenhang gebracht werden. Wegen des großen Ionenradius von Te^{+4} ist aber diese Deutung zunächst recht unwahrscheinlich.

Von fünfwertigen Elementen aus der Kolonne V mit normaler Valenzbetätigung liegt kein Material weiter vor. Fraglos einzureihen sind indes hier die isoliert stehenden farblosen Alkalidifluorjodate vom Typus RJO_2F_2 ; $R = K, Rb, NH_4, Cs$, dargestellt von R. Weinland und Gen.⁷⁾, kristallographisch gemessen von H. Zirngiebl⁸⁾. Diese Salze entstehen

1) Ein Chromylfluorid CrO_2F_2 gibt es höchstwahrscheinlich.

2) Allerdings zerfällt $KCrO_3F$ in Wasser in Bichromat und HF analog den Chlorochromaten $KCrO_3Cl$, die in wäßriger Lösung nachweislich die Ionen R' , Cl' , $(CrO_4)''$, $(Cr_2O_7)''$ liefern.

3) A. Streng, Lieb. Ann. **129**, 225. 1864.

4) A. Werner, Z. anorg. Ch. **9**, 407. 1895.

5) R. Weinland u. H. Staelin (Z. anorg. Ch. **136**, 313. 1924) stellten auch das *Ag*- und das *Tl*-Salz in feinkristallinen, schwer löslichen Pulvern her. Vgl. auch Monofluorochromate organischer Basen wie Pyridin, Chinolin u. a. nach denselben.

6) Metzner, Ann. Chim. (7) **15**, 203. 1893; ohne kristallographische Notizen.

7) R. Weinland u. O. Lauenstein, Z. anorg. Ch. **20**, 31. 1899.

8) H. Zirngiebl, Z. Krist. **36**, 145. 1902.

sowohl beim Auflösen von Jodaten in wäßriger Flußsäure wie auch beim Behandeln der Fluoride mit Jodsäure in wäßriger Lösung. Ihre kristallchemischen Beziehungen zu den bisher bekannten Strukturtypen sind noch ungeklärt; es sei an die schon in der Einleitung erwähnten irrigen Versuche zu einer Isomorphiebeziehung zu den entsprechenden Alkali-jodaten, infolge Ersatzes von $1O:2F$ erinnert. Aufwuchsversuche sowohl auf Anhydrit wie Baryt waren negativ in bezug auf irgendeine Regelmäßigkeit der Anordnung. Die Strukturuntersuchung ist in Angriff genommen. —

Man konnte versucht sein, wie hier anhangsweise eingeschaltet sei, die Cerfluorocarbonate der Parisitgruppe als echte Fluoroxyverbindungen zu deuten. Das einfachste Glied derselben, der Bastnäsit, ließ die Aufstellung einer Formel $CeCO_3F$ ungezwungen zu. Doch sprachen die minerogenetischen Befunde dagegen, ebenso die schon von G. Aminoff¹⁾ gemachten Erfahrungen bei seinen orientierenden röntgenographischen Untersuchungen, denen zufolge Metaparisit, d. h. Parisit, aus dem durch Glühen die Kohlensäure vollständig ausgetrieben ist, ein fast unverändertes Laue-Diagramm liefert. Die neuesten Strukturuntersuchungen von I. Oftedal²⁾ schalten wohl endgültig diese Deutungsmöglichkeit aus, wie sie auch meine Vermutung eines Aufbaues ähnlich der Humitgruppe aus den Komponenten mit Bauelementen (CO_3) neben F zu bestätigen scheinen. Hier wären auch zahlreiche Fluorsilikate einzureihen, über deren strukturellen Aufbau in einem anderen Zusammenhang eingehend noch zu sprechen ist. Wir nennen nur die Chondrodit-Humitgruppe mit ihrem jetzt röntgenographisch geklärten Schichtenbau der Komponenten dieser Doppelsalze, eines Silikats und eines Fluorids bzw. Hydroxyds; nicht anders wohl der Cuspidin und Verwandte $CaSiO_3 \cdot CaF_2 = Ca_2F_2SiO_6$, der offensichtliche Beziehungen zum Kieselzinkerz aufweist und vielleicht mit diesem gemeinsam ein Analogon zur erweiterten Olivingruppe darstellt.

Doppelfluoride dreiwertiger Elemente mit Alkalien gibt es zahlreicher. Doch ist auch hier leider das Material kristallographisch kaum bearbeitet, so daß es sich zunächst erübrigt, auf die chemisch bekannten Tatsachen bezüglich der Komplexnatur der zuständigen Ionen $[ZF_4]$ näher einzugehen. Genannt seien wenigstens folgende wasserfreie Salze, aus deren Verhalten im allgemeinen auf das Bestehen recht beständiger Komplexionen geschlossen werden darf — wasserhaltige, im

1) G. Aminoff, Geol. Fören. Förh. Stockholm 42, 291. 1920.

2) J. Oftedal, Z. Krist. 79, 437. 1931.

Folgenden unberücksichtigt, gibt es z. B. von Mo , V , Mn . Es handelt sich durchweg um Elemente — es folgt dies schon aus den Betrachtungen über Al —, für die auf Grund der üblichen Radienquotienten eine KZ 4 streng genommen nicht erwartet wird:

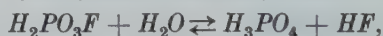
$NH_4ScF_4^1)$, $KSbF_4^2)$ in rhombischen Bipyramiden $\{111\}$ mit Prisma $\{110\}$, nach den l. c. gegebenen Daten von mir berechnet $a:b:c \sim 0,828:1:1,04$, also offenbar vom Anhydrittypus, $CsSbF_4^3)$ $TlSbF_4^4)$, vielleicht vom Baryttypus; $NH_4BiF_4^5)$, in anscheinend gleichfalls rhombischen, prismatischen oder pinakoidaltafligen Kristallen.

Das Bestehen komplexer Fluoroferranionen ist durch Messungen des Potentials, der Leitfähigkeit und der Gefrierpunkterniedrigung von mit HF oder Alkalifluorid versetzten Ferrisalzlösungen, auch durch Überführungsversuche sicher nachgewiesen; ihre Zusammensetzung ist jedoch nicht ausdrücklich sichergestellt. In kristallisiertem Zustande gewinnt man drei Typen von Doppelsalzen, so neben $\overset{I}{R_2}FeF_5$, $\overset{I}{R_3}FeF_6$ auch $\overset{I}{R}FeF_4$; $R = K, NH_4$, Pyridin ($+ 1 H_2O$)⁶⁾, leider ebenfalls ohne genauere kristallographische Angaben.

2. Typus R_2ZX_4 .

Die Schwefelsäurereihe $H_2\overset{w}{Z}O_xF_{4-x}$ (mit $w = x + 2$).

Nach W. Lange⁷⁾ verhält sich chemisch die Monofluorphosphorsäure H_2PO_3F weitgehend so zur Schwefelsäure wie die Fluorsulfonsäure zur Perchlorsäure. Alle Kationen, die schwer lösliche Sulfate geben, liefern auch charakteristische schwer lösliche monofluorphosphorsaure Salze. — Bei der Destillation eines Salzes mit konzentrierter Schwefelsäure läßt sich aber auch hier die freie Säure nicht herstellen. Nur eine verdünnte wäßrige Lösung kann gewonnen werden; sie erleidet eine langsame vollständige hydrolytische Spaltung nach



die durch Erwärmen zu beschleunigen ist. Bemerkenswert scheint noch, daß die neutralen oder sehr schwach alkalischen, im Gegensatz zu sauren Lösungen der Alkalisalze der Monofluorphosphorsäure beim Kochen

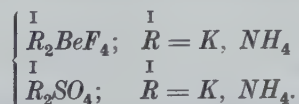
- 1) J. Sterba-Böhm, Bl. Soc. chim. France (4) 27, 185. 1920.
- 2) F. A. Flückiger, Pogg. Ann. 87, 245. 1852.
- 3) A. L. Wells u. F. J. Metzger, Am. J. Sci. (4) 11, 451. 1901.
- 4) F. Ephraim u. L. Heymann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 4461. 1909.
- 5) H. v. Helmolt, Z. anorg. Ch. 3, 115. 1893.
- 6) R. Weinland, J. Lang u. H. Fikentscher, Z. anorg. Ch. 150, 59. 1926.
- 7) W. Lange, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 793. 1929.

während einer Stunde vollkommen beständig sind, ganz im Gegensatz zu anderen Fluorosälen wie die von $[BF_4]$, $[SO_3F]$, $[SiF_6]$.

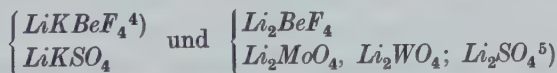
Daß $Be(OH)_2$ zwar schwach, aber deutlich saure Eigenschaften besitzt, bezeugt die Existenz der zwar entsprechend stark hydrolysierten Alkaliberyllate, wie es überhaupt eine große Tendenz zur Anlagerung anderer Ionen, Molekeln oder -gruppen besitzt, wie sie sich z. B. äußert in dem Kristallwassergehalt der meisten Salze, in weinsäuren und anderen Komplexverbindungen, auf Grund starker Hydratation in wäßriger Lösung infolge eines besonders kleinen Ionenvolumens¹⁾. Neuere Mit-

teilungen²⁾ legen es nahe, die »Doppelfluoride« R_2BeF_4 entsprechend als Salze der komplexen Säure aufzufassen, deren chemisches Verhalten noch weniger eingehend studiert ist. Das Bariumsalz $BaBeF_4$ ²⁾ ist auch in Wasser praktisch unlöslich, bei längerem Erhitzen in verd. HCl gut löslich. Bedeutungsvoll ist eine Erfahrung, die bei dem Ausprobieren eines Verfahrens zur quantitativen Gewinnung von Be mittels $Ba(OH)_2$ und H_2SO_4 aus komplexen Fluorverbindungen gemacht wurde²⁾, daß nämlich ein $BaSO_4$ -Niederschlag Be so fest »adsorbierte«, daß es durch Auswaschen nicht restlos entfernt werden konnte. Es ist darin wohl eine Adsorption von $[BeF_4]$ zu sehen nach Art der von F. Paneth gefundenen Ionenadsorption von Ra an Ba -Salzen (Mischkristallbildung), also ein weiterer Beweis für die behauptete Verwandtschaft zur Schwefelsäure³⁾.

Die kristallographische Ähnlichkeit der Fluoroberyllate und Sulfate der Alkalien ist schon früher aufgefallen:



Das von V. M. Goldschmidt gelieferte Material über die Beziehungen von Li -Fluoberyllaten zu entsprechenden Salzen der Z -Kolonne des PS



1) Vgl. R. Fricke u. Gen., Z. anorg. Ch. **131**, 430. 1923; **146**, 403, 420. 1925.

2) K. Illig, M. Hosenfeld u. H. Fischer, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern **8**, 30. 1929.

3) Nach Niederschrift des Manuskripts wurde mir erst die inzwischen erfolgte Herstellung von $BaBeF_4$ nach P. C. Ray u. P. B. Sarkar (Nature **124**, 480. 1929) bekannt.

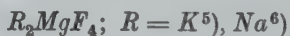
4) V. M. Goldschmidt, Geoch. Verteil.-Gesetze **8**, 445.

5) V. M. Goldschmidt, l. c. **7** u. **8**; W. Zachariasen, Norsk geol. Tidskr. **9**, 65. 1926.

bekräftigte dies ebenso wie noch neuerdings die Herstellung von Alaunen der Formel $K_2(Rb_2)BeF_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$, in denen offenbar R_2BeF_4 für R_2SO_4 eingetreten ist¹⁾, sowie von Mischkristallen, anscheinend lückenloser Reihen, der Alkalifluoberyllate mit den einfachen Sulfaten sowie von Doppelsalzen des Typus $K_2BeF_4 \cdot \overset{II}{Me}SO_4 \cdot 6 H_2O$ mit $\overset{II}{Me} = Zn, Ni, Co, Cu, (NH_4)_2BeF_4 \cdot \overset{II}{Me}SO_4 \cdot 6 H_2O$ mit $\overset{II}{Me} = Mg, Zn, Cd, Mn, Ni, Co, Fe$, in Analogie zu den bekannten Doppelsulfatexahydraten²⁾. Ferner existieren Doppelsalze vom Typus $R_2BeF_4 \cdot \overset{I}{R}BeF_4 \cdot 6 H_2O$ ³⁾. Die schwer löslichen Salze der Erdalkalien der Monofluorphosphorsäure, auch die von K und Hg scheinen nach W. Lange³⁾ den analogen Sulfaten kristallographisch weitgehend ähnlich. Bestimmungen an dem Silbersalz Ag_2PO_3F durch mich⁴⁾ ließen das gleiche erkennen. Über Mischkristallbildung ist hier noch nichts bekannt.

Auch bei den zweibasischen Säuren ist für höhere Homologe noch kein kristallographisch genügend bearbeitetes Vergleichsmaterial vorhanden, also auch hier der weiteren Forschung ein großes Versuchsfeld eröffnet. Es gelten hier die gleichen prinzipiellen Erwägungen wie früher, die einer durchgängigen Existenz der entsprechenden Verbindungen entgegenstehen.

Vom Magnesium und seinen vielleicht spinellartig aufgebauten Derivaten



war schon oben die Rede.

Dem chemisch bekannten, mit der Ordnungszahl zunehmend amphoteren Charakter der $\overset{II}{R}(OH)_2$ entspricht die Existenz von Doppelsalzen R_2ZF_4 , obwohl nach den Radienquotienten wiederum die Vierergruppe ausgeschlossen sein sollte. Zum Teil ist hier für den Lösungszustand die Existenz der Komplexionen experimentell nachgewiesen. Es wird sehr interessant sein, diese Verbindungen, denen sich wie so häufig analoge Salze der zweiwertig fungierenden Elemente der Eisenfamilie und von $\overset{II}{Cu}$ anschließen, in die Morphotropiebeziehungen des Typus A_2BX_4

1) W. R. C. Curjel, Nature **123**, 206. 1929.

2) P. C. Ray u. P. B. Sarkar, Nature **124**, 481. 1929; J. Indian chem. Soc. **6**, 987. 1929.

3) W. Lange, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 793. 1929.

4) Unveröffentlichte Beobachtungen.

5) A. Duboin, C. r. **120**, 678. 1895. 6) Netto, Z. anorg. Ch. **4**, 45. 1890.

einzubeziehen und auch für diese tetragonal, taflig (001) kristallisierenden Verbindungen¹⁾ K_2ZnF_4 , K_2CdF_4 , K_2NiF_4 , K_2CoF_4 spinellartigen Gitterbau nachzuweisen, wobei allerdings der andersartige Ionenbau des Zentralatoms zu berücksichtigen sein dürfte. Vielleicht gibt es sogar $BaMgF_4$, das aus binären Schmelzen MgF_2 — BaF_2 erhalten sein soll²⁾, für das ein Vergleich mit $BaSO_4$ von Interesse wäre.

Nach H. v. Helmholtz³⁾ sind auch $(NH_4)_2CoF_4 \cdot 2 H_2O$, $(NH_4)_2NiF_4 \cdot 2 H_2O$, $(NH_4)_2ZnF_4 \cdot 2 H_2O$, $(NH_4)_2CuF_4 \cdot 2 H_2O$ tetragonal kristallisierend. Auffällig ist es, daß oben die *K*-Salze ohne, hier die NH_4 -Salze mit Kristallwasser beschrieben sind⁴⁾; eine Nachprüfung ist erwünscht. Bei den Ammoniumsalzen dürfte es sich wohl um wahre Hydrate, nicht Wassereinlagerungsverbindungen handeln, so gern die fraglichen Zentralatome die KZ 6 betätigen.

Demgegenüber wollen wir Verbindungen wie die folgenden von R. Wagner⁵⁾ genannten Salze $Co(Ni)F_2 \cdot Na(K)F \cdot H_2O$ als Wassereinlagerungsverbindung wie $Na[CoF_3(H_2O)]$ aufgefaßt wissen, was aber erst kristallographisch belegt werden muß.

Wie weit manche basische Salze vom Typus $RZF_2(OH)_2$ hier hereingehören, ist ein interessantes kristallchemisches Teilproblem.

Ob ein analytisch beschriebenes weißes pulvriges Produkt $BiOF \cdot 2HF$ ⁶⁾ als $H_2[BiOF_3]$ zu deuten ist, ist völlig ungewiß. Jedenfalls sollte aber doch bei mehr metallischen Elementen systematischer nach derartigen Fluoroxytopen gesucht werden.

Interessante Ausblicke scheint auch das Element Bor zu eröffnen. Von den Fluorborsäuren (vgl. Kap. If.) sind von den Zeiten von Gay-Lussac und Berzelius her eine Anzahl von z. T. recht komplizierter Zusammensetzung ohne genügenden Nachweis ihrer chemischen Individualität beschrieben. Daß künftige Untersuchungen uns Verbindungen liefern, die sich unseren Schemata einfügen, ist zu erwarten, seitdem wenigstens durch die einzige revidierende Untersuchung neueren Datums von R. Abegg und Mitarbeitern⁷⁾ feststeht, daß es wenigstens mehrere mehrbasische fluorierte Borsäuren gibt und deutliche Anzeichen für eine Komplexbildung experimentell bestehen, für die sichere Formeln

1) C. Poulenc, Ann. Chim. et Physique (7) 2, 5. 1894.

2) G. Grube, Z. Elektrochem. 33, 481. 1927.

3) H. v. Helmholtz, Z. anorg. Ch. 3, 115. 1893.

4) Bei R. Wagner (Ber. Dtsch. chem. Ges. 19, 896. 1886) findet man, unbe-

II

stätigt, genannt: $(NH_4)_2FeF_4$.

5) R. Wagner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 19, 897. 1886.

6) Muir, Hoffmeister u. Robbs, J. chem. Soc. London 39, 21. 1881.

7) R. Abegg, C. J. J. Fox u. W. Herz, Z. anorg. Ch. 35, 129. 1903.

vorläufig aber nicht gegeben werden konnten¹⁾. Auffällig und der Mitteilung an dieser Stelle wert scheint, daß eine angebliche Säure $H_4BF_3O_2$, von Gay-Lussac und Thénard entdeckt, von Berzelius näher untersucht, zu schreiben als $H_2[BOF_3] \cdot H_2O$, konzentrierter Schwefelsäure im chemischen Verhalten ähnelt, stark ätzend und auf organische Stoffe verkohlend wirkt. Es würde dies völlig in unser Schema passen. Auch für als $K_2B_2F_2O_6 \cdot H_2O$ und $(NH_4)_2B_2F_2O_6 \cdot H_2O$ angegebene kristallinische Produkte würde das gleiche gelten: $K(NH_4)[BO_3F] \cdot \frac{1}{2} H_2O$.

b) Verbindungen mit der KZ 6.

Da hier in rein chemischer Hinsicht die Angaben und Daten ziemlich lückenhaft sind, wird zum Nachweis der Diagonalverwandtschaften wesentlich das kristallographische Material heranzuziehen sein, wie denn schon Marignac seinerzeit z. B. die Komplexauffassung hierher gehöriger Wolframverbindungen als fluorierter *W*-Säuren hauptsächlich auf die kristallographische Isomorphie von Verbindungen wie $CuTiF_6 \cdot 4 H_2O$ und $CuWO_2F_4 \cdot 4 H_2O$ gründete. Die Zahl der hierhergehörigen Verbindungen ist recht groß; dennoch sind manche unangenehmen Lücken vorhanden. Hier ist nur das Markanteste zusammengetragen und auf Vollständigkeit kein Anspruch erhoben, wie denn manche ältere Angaben als unsicher und revisionsbedürftig gelten müssen. In den meisten Fällen fehlen leider auch bei den bekannteren Verbindungen die für kristallchemische Schlußfolgerungen notwendigen Daten. Besonders empfindlich macht sich der Mangel an Dichtebestimmungen und von optischen Daten fühlbar, ganz zu schweigen von den noch recht seltenen strukturellen Daten und von physikalisch-chemischen Untersuchungen über Mischkristallbildung etwa. So gründen sich leider nur zu häufig die kristallographischen Analogien allein auf die kontinuumsmorphologischen Daten. Der Erfolg unserer (von nun an auch in den Einzeldaten vollständiger vorgeführten) systematischen Zusammenstellung samt den kristallchemischen Schlußfolgerungen wird zeigen, wieweit das erlaubt war.

Im großen und ganzen läßt sich zur chemischen Charakteristik aller hier vorliegenden chemischen Säuren das Folgende sagen: Sie bilden zum Teil recht beständige Anionkomplexe, deren Eigenschaften allerdings so gut wie nie durch exakte Daten wie die über die Leitfähigkeit der Lösungen u. dgl. belegt sind. Die verschiedenen Stufen bei einem

1) Zusatz von Borsäure zu Flußsäure vergrößert bei höheren *HF*-Konzentrationen die Leitfähigkeit der Flußsäure, während bei geringen Konzentrationen eine Verringerung eintritt. Ebenso findet ein auffälliger Rückgang der Acidität statt, wenn man etwa die Löslichkeit von Borsäure in Flußsäure bestimmt.

und demselben Element als Zentralatom weisen deutlich Stabilitätsunterschiede auf. Meist ist aus den eigenen Lösungen (nicht flußsauren) immer nur die stabilste Form kristallisierbar. Die weniger stabilen zeigen erhöhte hydrolytische Spaltung; oft sind mehrere Stufen und verschiedene Spaltungsprodukte in den Lösungen vorhanden. Erklärlicherweise handelt es sich bei dem gesamten Material um Salze der Kationen R^I und R^{II} ; wo R^{II} wenig lösliche Fluoride bilden, liefern sie bei stärkerer hydrolytischer Spaltung der Komplexe keine entsprechenden Salze. Die stabilen Salztypen sind an trockener Luft meist sogar lange beständig. Der Typus der beständigsten Form zeigt einen deutlich gesetzmäßigen Gang innerhalb jeder Vertikalkolonne des periodischen Systems¹⁾.

Eine Bereicherung erfährt das Material naturgemäß durch die Elemente mit relativ leichtem Valenzwechsel aus den großen Perioden des Periodischen Systems, der auf die Art ihres Atomaufbaus mit unvollständiger Zwischenschale zurückgeht, und der daraus folgenden Möglichkeit, daß nur Teile der bis zum Edalgastypus ablösbaren Elektronen wirklich abgelöst werden. Die bekannte damit zusammenhängende intensive und mit der Valenz wechselnde Farbe dieser Zentralionen teilt sich den Alkalisalzen und Erdalkalisalzen mit und ist ein guter Hinweis auf die vielleicht zunächst fragliche Valenz in einer vorliegenden Kristallart.

(So sind die Salze von Mo^{VI} , W^{VI} , V^{V} , Nb^{V} , Ta^{V} , Ti^{IV} farblos/schwach gelblich, die von Mo^V , auch in Lösung, bläulich oder grünlich, V^{IV} bräunlich-grünlich-blau, Lösungen blau vermutlich von Vanadyl $[VO_2]^{II}$, V^{III} grün, Ti^{III} violett, in Lösung durch Hydratation offenbar violett oder grün (Werners »Hydratisomerie«) je nach den angelagerten Neutralteilen (H_2O oder H_2O -sauren Gruppen), ähnlich, nur komplizierter, ist es mit Cr^{III} .)

Von Interesse ist hier auch die Frage nach der Existenz der Hexa-oxo-säuren der ersten Horizontale der Tabelle II, insbesondere für den Kristallbau ihrer Salze. Bekanntlich ist von chemischer Seite die Betätigung der KZ 6 gegen Sauerstoff nur bei ganz wenigen Elementen hoher Ordnungszahl (mit relativ großem Ionenradius) beobachtet bzw. gilt eine solche als wirklich gesichert. So kennt man die Perjodsäure H_5JO_6 und die Orthotellursäure H_6TeO_6 , beide mit definierter

1) Als Beispiel die Reihe $VO_3F - NbOF_3 - TaF_5$.

Salzbildung, vielleicht eine Übersmiumsäure $H_4OsO_6^1$). Bezeichnenderweise geht dies gerade bis einschließlich der Stufe, für die Valenzzahl des Zentralatoms und KZ identisch sind (6), und als Kationen treten fast ausschließlich solche vom Cuprotypus, also stark polarisierende, auf. Demgegenüber besitzen aber bekanntlich solche Elemente allgemeiner bis zur Kolonne IV in oxydischen und »oxydartigen« Kristallstrukturen mit durch »Kontrapolarisation« hervorgerufener, mehr oder weniger völliger Aufspaltung von (theoretischen) Anionkomplexen gegen Sauerstoff etwa in Übereinstimmung mit ihrer Radiengröße die KZ 6 oder gar 8 wie z. B. Ti in Brookit oder Nb , Ta in den Strukturen der Niobate und Tantalate.

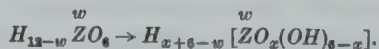
Doch muß darauf hingewiesen werden, daß die darauf folgenden hypothetischen Säuren gleichwie jene nach verbreiteter Auffassung als Stammsäuren von Heteropolysäuren mit z. T. gut charakterisierten Salzen gelten, analog etwa zu $R_5[J(MoO_4)_6]$, $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ mit $H_4(NH_4)_3[P(Mo_2O_7)_6]$ oder $H_9[B(W_2O_7)_6]$, $H_8[Si(W_2O_7)_6]$.

1. Typus R_2ZX_6 .

Die Reihe $H_2[ZO_xF_{6-x}]$ mit $w = x + 4$

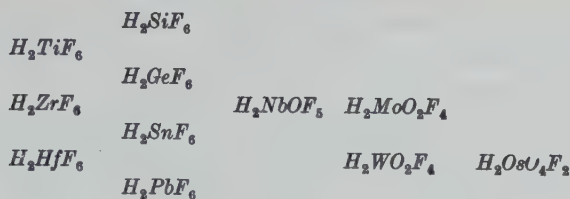
führt uns schon in das Gebiet der von Ch. de Marignac in seinen klassischen Arbeiten untersuchten Verbindungen und der von ihm bereits klagestellten Isomorphieverhältnisse. Den vollständigen kristallchemischen Vergleich stören jedoch z. Z. noch ungeklärte Polymorphieverhältnisse.

1) Der Fall der Übersmiumsäure scheint noch nicht geklärt. Gewöhnlich neigt man zur Auffassung als Tetraoxo-dihydroxo-säure $H_2[OsO_4(OH)_2]$, vgl. R. Weinland, l. c. S. 241. (Die »Osmiate« enthalten Os , z. B. $K_2H_4[OsO_6]$, das als isomorph gilt mit dem Tellurat $K_2H_4TeO_6 = ? K_3[TeO_3(OH)_4]$.) Es scheint, daß hier sehr labile Komplexe vorliegen, die leicht eine innere Umlagerung in Hydroxotypen erleiden:



Vielleicht hängt die »Dimorphie« der Tellursäure mit dieser Komplexisomerie zusammen. Bezeichnend ist in diesem Zusammenhang, daß Homologe niedrigerer Ordnungszahl anscheinend nur diese letzteren zu bilden vermögen: gewisse »basische Chromate« werden z. B. aufgefaßt (R. Weinland, l. c.) als $R_4[CrO_4(OH)_2]$, insgesamt sehr dankbare Aufgaben für röntgenographische Kristallstrukturuntersuchungen. Vgl. hierzu auch die Existenz des Typus $R_2Z(OH)_6$ mit $Z = Sn, Pb, Pt$.

Wasserfreie Salze der Alkalien sind bisher beschrieben von den folgenden Fluoro- und Fluoroxysäuren:



Hierzu tritt



Bei diesen Salzen finden wir verschiedene Strukturtypen vor. 1. Ein kubischer [110]-Typus (»Antifluorit«), *H* 61 nach der Nomenklatur des Strukturberichts, morphologisch meist ausgesprochen oktaedrisch mit vollkommener Spaltbarkeit nach (111), erscheint weit ausgesprochener als der Fluorit mit seinem Übergangscharakter^{1) 2)}.

Aus den für Cs_2GeF_6 ³⁾ bekannten Daten sind nach der bekannten Volumenbeziehung für die anderen Salze dieses Typus die Gitterkonstanten wie folgt berechnet. Der Gang der Werte läßt auf Fehler in den angegebenen Dichten schließen (vgl. die Daten in P. Groth, Chem. Kryst. I. c.).

K_2SiF_6	$a = 8,11 \text{ \AA}$
$(NH_4)_2SiF_6$	$8,38 \text{ \AA}^4)$
Rb_2SiF_6	$8,54 \text{ \AA}$
Cs_2SiF_6	$9,29 \text{ \AA}$
Cs_2GeF_6	$8,99 \text{ \AA}$

2. Ob die hexagonal kristallisierenden Glieder, nach den bisherigen Erfahrungen bei niederer Temperatur stabil und bei einigen Kristallarten aus der kubischen Modifikation auf dem Weg über die Lösung darstellbar (nie umgekehrt!), nur eine Strukturvariante des vorigen Typus darstellen, kann nicht entschieden werden. Es folgt die Tabelle mit den morphologischen Konstanten; der Würfel, hexagonal aufgefaßt, hat vergleichsweise:

$$a : c = \sqrt{2} : \frac{1}{2}\sqrt{3} = 1 : 0,642 \text{ mit } (10\bar{1}1) : (0001) = 54^\circ 44' 8''.$$

1) Vgl. P. Niggli, Lehrb. Min. II, 120.

2) Vgl. P. Groth, Chem. Kryst. 1, 466 u. 484ff.

3) R. Scharizer bei A. Skrabal u. J. Gruber, Monatsh. Ch. 38, 19. 1917.

R. W. G. Wyckoff u. J. H. Müller, Am. J. Sc. (5) 13, 347. 1927.

4) Nach R. M. Bozorth, J. Am. chem. Soc. 44, 1066. 192. Aus B. Gossners Wert $\varrho = 2,011$ folgt $a = 8,37 \text{ \AA}$. Vgl. L. Pauling, J. Am. chem. Soc. 46, 2738. 1924 u. Z. Krist. 74, 105. 1930 ($a = 8,40 \text{ \AA}$ für wenig verunreinigtes Material).

Tabelle III.
Hexagonaler Typus R_2ZX_6 .

Chem. Formel	$a : c$	$(10\bar{1}1) : (0001)$	Literatur
K_2SiF_6	1 : 1,6006	61° 35'	Vgl. P. Groth, Chem. Kryst. 1, 484 ff.
$(NH_4)_2SiF_6$	1 : 1,6552	62 20	
Rb_2SiF_6	nicht bestimmt		
K_2GeF_6	1 : 1,6078	61 41½	
K_2MnF_6	1 : 1,6414	62 11	
Rb_2MnF_6	1 : 1,6185	61 51	
K_2TiF_6	1 : 1,6275	62 59	F. Zambonini, Bl. Soc. France Min. 53, 443; 1930 ¹⁾
$(NH_4)_2TiF_6$	sehr ähnlich $(NH_4)_2SnF_6$, nicht gemessen		
Cs_2NbOF_5	1 : 1,8984	65 29	C. W. Balke u. E. F. Smith, J. Am. chem. Soc. 30, 1637; 1903.
$(NH_4)_2SnF_6$	1 : 1,6124	61 46	P. Groth, l. c.
Rb_2SnF_6	?		R. Scharizer bei A. Skrabal u. J. Gruber, Monatsh. Ch. 38, 19; 1917.
Cs_2SnF_6	?		
Rb_2PbF_6	1 : 1,5768	61 13½	
Cs_2PbF_6	1 : 1,5710	61 8	B. Gossner, Z. Krist. 38, 147; 1904. H. L. Wells u. H. W. Foote, Z. anorg. Ch. 10, 434; 1895.
$(NH_4)_2ZrF_6$	1 : 1,6230	61 55	
Cs_2ZrF_6	?		

Charakteristisch für den Typus ist eine wechselnd vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis, übereinstimmender Habitus in Gestalt mehr oder weniger dünner Basistafeln mit wenigen Randflächen (nur bei Cs_2NbOF_5 steile hexagonale Pyramiden), meist allein $(10\bar{1}1)$, schwache negative Doppelbrechung. Die »trigonalen« Kristallarten K_2TiF_6 , $(NH_4)_2TiF_6$, $(NH_4)_2SnF_6$ und die »rhomboedrischen« Rb_2PbF_6 und Cs_2NbOF_5 zeichnen sich ferner durch das strukturelle Hervortreten des flacheren »Rhomboeders« $(10\bar{1}2)$ aus, sei es morphologisch im Habitus, sei es als Zwillingsenebene von Wachstumszwillingen — hier wird auch keine Spaltbarkeit berichtet. — Von $(NH_4)_2SiF_6$ werden holoedrische Ätzfiguren beschrieben (B. Gossner, l. c.).

1) Als Rechtfertigung für das längst erhaltene Resultat von G. Marchetti (Z. anorg. Ch. 10, 66. 1895). Vgl. auch H. Ginsberg u. G. Holder, ibid. 190, 407. 1930.

3. Marignac¹⁾ hatte die ihm allein bekannten rhombisch-pseudo-hexagonalen Kristallarten K_2ZrF_6 und $(NH_4)_2ZrF_6$ mit Aragonit und Kalisalpeter verglichen und in Analogie zur Isodimorphie der Carbonate und Nitrates die Existenz einer rhomboedrischen Modifikation gemutmaßte, wie sie dann später B. Gossner²⁾ tatsächlich für das Ammoniumsalz fand. Die strukturellen Beziehungen beider Typen sind nun anscheinend tatsächlich die gleichen wie die von Kalkspat zu Aragonit, soweit man sich von diesen bisher ein Bild hat machen können; die folgenden morphologischen Daten, die uns allein zur Verfügung stehen, dürften dies zeigen.

Tabelle IV.

Polymorphie bei R_2ZrF_6 ³⁾.

Chem. Formel	hexagonal $a : c$	rhombisch-pseudohexagonal $a : b : c$
K_2ZrF_6	?	0,5717 : 1 : 0,6053
$(NH_4)_2ZrF_6$	1 : $\frac{1}{2}$ (1,6230)	0,5739 : 1 : 0,6590
$CaCO_3$	1 : 0,8543	0,6224 : 1 : 0,7206

$$\frac{2}{3} c_{\text{hex}} \sim c_{\text{rh}}$$

Mit Vorbehalt stellen wir hierher auch Na_2SiF_6 »hexagonal (pseudo-rhombisch)«⁴⁾ mit $a : b : c = 0,5774 : 1 : 0,5635$ in hexagonalen Prismen mit Basis, denen man bis jetzt nur optisch ihren Aufbau als pseudo-hexagonale Durchdringungsdrillinge nach Art von Aragonit und Witherit angesehen hat. Vielleicht gehören auch die analog in hexagonalen Prismen kurz vermerkten Verbindungen Na_2TiF_6 ⁵⁾, Na_2SnF_6 ⁵⁾, Na_2PbF_6 ⁶⁾, Na_2ZrF_6 ⁷⁾, Li_2ZrF_6 ⁷⁾ hierher.

4. Der rhombische Typus (IV), bekannt von $Z = \overset{\text{V}}{Me}$ und $\overset{\text{VI}}{Me}$, in der Schreibweise Scacchis⁸⁾ im Mittel 0,85 : 1 : 1,01, ist pseudotetragonal bzw. hypokubisch wie Anhydrit. Spaltbarkeit ist allerdings nicht beobachtet. Strukturell mag in Anbetracht dieser Analogie eine Deformation des H 61-Typus vorliegen. Hierher gehören:

- 1) Ch. de Marignac, Oeuvres 2, 20.
- 2) B. Gossner, Z. Krist. 38, 147. 1904.
- 3) Bei den von G. v. Hevesy dargestellten R_2HfF_6 , $R = K, NH_4$ (Z. anorg. Ch. 144, 69. 1925 [ohne krist. Notizen]) dürften die Verhältnisse analog sein.
- 4) Ch. de Marignac, Oeuvres 1, 496. 5) l. c. 607.
- 6) G. L. Clark, J. Am. chem. Soc. 41, 1488. 1919.
- 7) H. L. Wells u. H. W. Foote, Am. J. Sci. (4) 3, 466. 1897.
- 8) E. Scacchi, Atti Accad. Linc. (5) 2 II, 404. 1893.

		$a : b : c =$) Habitus meist entweder taflig // (001), oder pseudotetragonale Prismen (//a).
$(NH_4)_2 NbOF_6^{1)}$		0,8368 : 1 : 1,0058	
$Tl_2 NbOF_6^{2)}$		0,8522 : 1 : 1,0129	
$Rb_2 NbOF_6^{3)}$	in dünnen, perlmutterartigen Blättchen		
$(NH_4)_2 MoOF_6^{2)}$		0,8428 : 1 : 1,0200	
$Tl_2 MoOF_6^{2)}$		0,8658 : 1 : 1,0295	
$(NH_4)_2 MoO_2F_4^{5)}$		0,8414 : 1 : 1,0164	
$Tl_2 MoO_2F_4^{4)}$		0,8552 : 1 : 1,0247	
$(NH_4)_2 WO_2F_4^{6)}$		0,8256 : 1 : 1,0047) rhombische Blättchen*
$Tl_2 WO_2F_4^{7)}$			

Für die von F. Krauss und W. Wilken⁸⁾ dargestellten Osmiumsalze $Rb_2OsO_4F_2$, $Cs_2OsO_4F_2$ lassen die bis jetzt nur undeutlichen Angaben von (hellgelben) Doppelpyramiden noch nicht sicher erkennen, ob deren Kristalle, wie wir auf Grund des zu schätzenden Ionenradius von Os zunächst annehmen wollen, zu dem letztgenannten rhombischen Typus gehören⁹⁾.

Die »kleinen zugeschärften vierseitigen Prismen« von K_2VOF_5 nach E. Petersen¹⁰⁾ dürften wohl mit mehr Recht bereits hierhergestellt werden.

Die bisherigen Daten gestatten, die Morphotropiebeziehungen im Typus $R_2ZX_6 = R_2ZO_xF_{6-x}$ zu dem folgenden schematischen Bild (Fig. 4) zu vereinigen. Es sind im Diagramm maßstabsgerecht die Kationen (ohne Li , Na) mit ihren Radiengrößen (für die KZ 8¹¹⁾) gegen die der Zentralionen des Anionkomplexes¹²⁾ (in anderem Maßstab) aufgetragen; im Schnitt der betr. Abszissen und Ordinaten befinden sich die darstellenden Punkte der Kristallarten.

1) Ch. de Marignac, Oeuvres 2, 259

2) C. W. Balke u. E. F. Smith, J. Am. chem. Soc. 30, 1637. 1908.

3) E. Scacchi, Atti Accad. Linc. (4) 4, 499. 1887.

4) E. Scacchi, Atti Accad. Linc. (5) 2 II, 404. 1893.

5) E. Scacchi, ibid. (4) 2, 331. 1886.

6) Ch. de Marignac, Oeuvres 2, 124.

7) F. Ephraim u. L. Heymann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 4461. 1909.

8) F. Krauss u. W. Wilken, Z. anorg. Ch. 145, 151. 1925.

9) Die Verbindung $(NH_4)_2OsO_4(OH)_2$ wird l. c. als in gelben »Tetraedern« kristallisierend angegeben, dagegen entsprechende Salze von K , Cs nur in »Pyramiden«.

10) E. Petersen, J. pr. Ch. (2) 40, 272. 1889.

11) Sollte in diesen Strukturen die KZ 12 sein, so würde dies doch nur einen kleinen Fehler im Diagramm bedingen.

12) $Os \sim 0,62-0,64 \text{ \AA}$ gesetzt, Mo und $W \sim Mo$, W (Literatur!), nur wenig kleiner, jedoch $V \sim 0,60 \text{ \AA}$.

Man sieht, daß die Punkte eines jeden Strukturtypus bzw. einer Strukturvariante¹⁾ das Diagramm feldartig überziehen, ohne irgendeinen besonders komplizierten Verlauf der Feldgrenzen, abgesehen von den

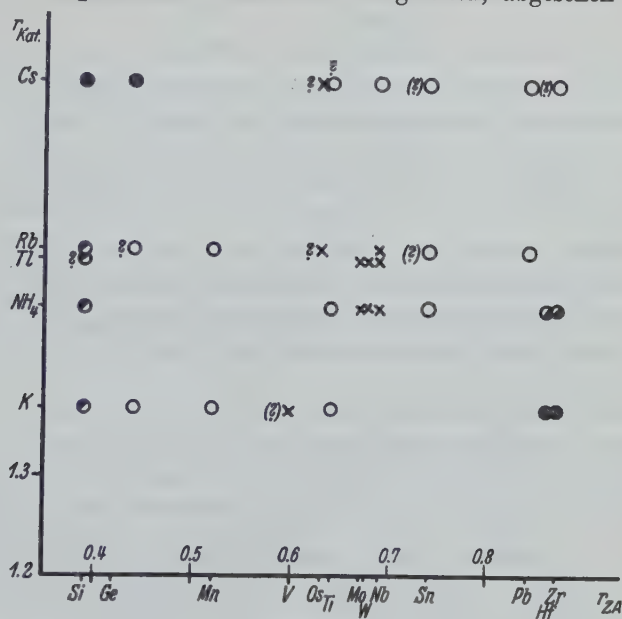


Fig. 1.

noch unsicheren — nur (!) — Fluoroxysalzen. Aber man sieht auch, daß einfache Radienquotienten nicht genügen, die Gesetze der Morphotropie hier auszudrücken (den Radienquotientenwerten entsprechen durch den Ursprung gelegte Gerade).

Auf Grund des Diagramms würden wir nun z. B. geneigt sein, die zwei folgenden Salze, die ohne jegliche kristallographische Angaben noch in der Literatur vorliegen²⁾, K_2PtF_6 , K_2IrF_6 in Anbetracht der Ionenradien der Zentralatome $\sim 0,66 \text{ \AA}$ dem hexagonalen bzw. dem pseudo-hexagonalen, rhombischen Strukturtyp zuzuordnen.

Wasserhaltige Salze.

Die Erkenntnis der sich in unseren größeren Rahmen einpassenden kristallchemischen Verwandtschaft der vorliegenden Diagonalreihe scheint

1) Ausgefüllte schwarze Kreise kubischer Strukturtypus (I), leere Kreise hexagonaler (II), schraffierte Kreise rhombisch-pseudo-hexagonaler (III), Kreuze rhombischer (IV). Dimorphie ist sinngemäß angedeutet. Die Fragezeichen sind aus den Einzeltabellen bzw. -bemerkungen verständlich.

2) H. J. Schlesinger u. M. W. Tapley, J. Am. chem. Soc. 46, 276. 1924.

hinsichtlich der wasserhaltigen Salze größtenteils schon älter und abgeschlossen, so daß im folgenden ein kurzer Überblick zugleich für sämtliche homologen Zentralatome unter Einbeziehung neuer Daten genügt.

Wasserhaltige Salze mit $1 H_2O$.

Die Kaliumsalze bieten allein ein einigermaßen vollständiges Bild. Die folgende Zusammenstellung von Daten ist bündiger Beweis für das Behauptete. Die Tabelle, angeordnet nach der Ionengröße des Zentralatoms, läßt die isomorphe Reihe monokliner Kristallarten von Z^{IV} bis Z^{VI} erkennen. Diese sind pseudotetragonal nach der c -Achse, hypokubisch. Interessant mag sich ein Vergleich der Strukturen der kubischen R_2ZX_6 und dieser hypokubischen $R_2ZX_6 \cdot H_2O$ hinsichtlich des Effektes der Einlagerung des Kristallwassers auf die dichte Gitterträgerpackung gestalten.

Tabelle V. Typus $K_2[ZO_xF_{6-x}] \cdot H_2O$.

Chemische Formel	morphologische Konstanten		Bemerkungen über den Habitus	Literatur
	$a : b : c$	β		
$K_2TiF_6 \cdot H_2O$	0,9924 : 1 : 1,0520	98° 42'	dünne, pseudotetragonale Tafeln nach (001) mit 4- oder 8-eckigem Umriß je nach den Randflächen	Ch. de Marignac, Oeuvres 1, 604.
$K_2MoO_2F_4 \cdot H_2O$	1,0006 : 1 : 0,9994	103° 29'	dünne Blättchen (001)	E. Scacchi, Atti Linc. (4) 4, 489; 1887.
	1,0006 : 1 : 1,0525	99° 57'		
$K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$	1,0019 : 1 : 1,0481	98° 47'	Tafeln nach (001) oder pseudotetragonale prismatische Stengel // a (001) (010) mit Endflächen ¹⁾	E. Scacchi, l.c. Ch. de Marignac, Oeuvres 2, 126.
$K_2MoOF_5 \cdot H_2O$	0,9997 : 1 : 1,0320	99° 4'	dünne Tafeln nach (001), randlich (110) relativ groß entwickelt	E. Scacchi, l.c.
$K_2NbOF_5 \cdot H_2O$	0,992 : 1 : 0,980	103° 46'	dünne Blättchen (001) mit (110), (331)	
	0,967 : 1 : 0,002	95° 51'		Ch. de Marignac, Oeuvres 2, 259.

1) Unvollkommene Spaltbarkeit nach (010).

E. Scacchi konstatierte bei seinen Isomorphiebetrachtungen anlässlich der Untersuchungen der *Mo*-Salze zwei engere Gruppen (siehe Tabelle)

und es gelang ihm, durch eine Transformation für das *Mo*-Salz eine an die andere Gruppe angegliche morphologische Aufstellung zu finden. Der Erfolg erscheint hier rein zahlenmäßig, wo allerdings die Indizes der meisten Wachstumsflächen bei der Transformation viel komplizierter werden, günstiger als bei dem *Nb*-Salz, bei dem die Transformation nach dem aus der morphologischen Erscheinung gerechtfertigten Vorschlag von Groth, der sich ganz analog übrigens bei dem ersten Salz durchführen ließe, hier vorgenommen ist. Es ist der Entscheidung durch das röntgenographische Experiment vorbehalten, die richtige Aufstellung der Kristallarten zu entscheiden, sowie Experimenten über Mischkristallbildung, wieweit hier größere Differenzen überhaupt auftreten. Fällt doch auf, daß Zentralatome, die auf Grund besonders ähnlicher Ionenradien im Sinne der Goldschmidtschen Diagonalregel (Goldschmidt, Machatschki) zusammengehören, in die beiden Gruppen auseinandergerissen sind, und wissen wir andererseits bereits, daß sich gegen diesen hier in Frage kommenden Teil des periodischen Systems hin deren Unterschiede mehr und mehr verwischen.

Das Zinnsalz $K_2SnF_6 \cdot H_2O$ fällt bezeichnenderweise heraus; es hat eine andere Struktur. Marignac¹⁾ ermittelte, $a : b : c = 0,8504 : 1 : 1,2877$, rhombisch-holoedrisch («sel octaédrique»). Doch scheint die Substanz schon im Gebiete gewöhnlicher Temperatur unter gewissen Umständen eine andere Modifikation zu zeigen, die in dünnen Blättchen ausfällt («sel lamellaire») und vermutungsweise isomorph mit der obigen Reihe ist.

Wasserhaltige Salze mit 4 und 6 H_2O .

Für unsere Fragestellung noch ergiebiger sind einige andere wichtige und bekannte Reihen kristallwasserhaltiger Salze. Die folgende, in der Anordnung der vorigen gleiche Tabelle enthält zunächst eine Zusammenstellung der für die Erkennung der Isomorphieverhältnisse wichtigsten kristallmorphologischen Daten der monoklin-holoedrischen Kupfersalze mit 4 Molekülen Kristallwasser.

Auch diese morphologisch etwas wechsellvollere Reihe schien nach den Bestimmungen der Darsteller in zwei voneinander etwas stärker abweichende Gruppen zu zerfallen (Spalte 1 der Tabelle). Doch war hier der Schnitt anders als vorher gelegt, woraus man jetzt schon schließen kann, daß wirkliche größere Diskrepanzen dem nicht zugrunde liegen können. Hier weichen die Salze von *Mo* und *Mo*, unter sich gleich, stärker ab

1) Ch. de Marignac, Oeuvres 1, 600.

Tabelle VI.
Typus $[ZO_xF_{6-x}] [Cu(H_2O)_4]$.

Chemische Formel	morphologische Konstanten (Literaturwert)		morphologische Konstanten nach der Transformation von E. Scacchi, l. c. ¹⁾		Bemerkungen über den speziellen Habitus	Literatur
	$a : b : c$	β	$a : b : c$	β		
$[SiF_6] [Cu(H_2O)_4]$	0,7604 : 1 : 0,5519	105° 37'	1,1597 : 1 : 1,0527	96° 46½'	pseudohexagonale Tafeln nach (204) oder rektanguläre Prismen (010) (204) mit Endflächen bald wie <i>Si</i> -, bald wie <i>Sn</i> -Salz	Ch. de Marginae, Oeuvres 1, 632.
$[TiF_6] [Cu(H_2O)_4]$	0,7471 : 1 : 0,5564	104° 9'	1,1800 : 1 : 1,0385	97° 58'		l. c. 1, 635.
$[MnO_2F_4] [Cu(H_2O)_4]$	1,4828 : 1 : 1,0987	94° 51'	1,4828 : 1 : 1,0987	94° 51'	dünntafelig nach (010) mit verschiedenen Randflächen, vor allem (004)	E. Scacchi, Atti Accad. sc. fis. e mat. Napoli (2) 4, Nr 4, 1891.
$[WO_2F_4] [Cu(H_2O)_4]$	0,7648 : 1 : 0,5629	103° 14'	1,2076 : 1 : 1,0489	96° 41½'	bipyramidal wie <i>Nb</i> -Salz, nur infolge größerer Ausdehnung von (204) danach etwas tafelig erscheinend	Ch. de Marignac, Oeuvres 2, 132.
$[MnOF_5] [Cu(H_2O)_4]$	1,4746 : 1 : 1,0930	94° 43'	1,4746 : 1 : 1,0930	94° 43'	dünntafelig nach (010) mit verschiedenen Randflächen, vor allem (004)	E. Scacchi, l. c.
$[NbOF_5] [Cu(H_2O)_4]$	0,7627 : 1 : 0,5629	103° 20'	1,2057 : 1 : 1,0472	96° 52½'	bipyramidal (310) (112) mit (010) und (204)	Ch. de Marignac, l. c. 2, 273.
$[SnF_6] [Cu(H_2O)_4]$	0,7535 : 1 : 0,5591	104° 10'	1,1858 : 1 : 1,0423	97° 28½'	Prismen (010) (112) mit (310)	l. c. 1, 633.

1) Vgl. F. Mauro, Z. anorg. Ch. 2, 25. 1892.

von den übrigen. Es gelang E. Scacchi, nach eingehenden vergleichenden Studien eine Transformation zu finden, die alle Kristallarten der Reihe jedoch in gleicher Aufstellung als gleichmäßig eng verwandte mit geringen Schwankungen in den morphologischen Konstanten zeigt (Spalte 3). Die Scacchische Formulierung hat den Vorzug, den nach a pseudotetragonalen, hypokubischen Charakter auch dieser Gruppe besonders hervortreten zu lassen. Es wird eine reizvolle Aufgabe sein, den Einfluß der Zentralionssubstitution auf die Ausbildung der strukturwichtigen Massenebenen in ihrer Bedeutung für die Morphologie der Kristallarten in den Einzelheiten zu verfolgen.

Besonders aufschlußreich ist ferner die Reihe von Salzen zweiwertiger Kationen mit 6 Molekülen Kristallwasser, die in der folgenden Tabelle mit allen Daten zusammengestellt sind, geordnet nach den Ionenradien der Kationen (oben) wie der Zentralionen (links)¹⁾.

Diese Salze kristallisieren²⁾ sämtlich rhomboedrisch und zeigen gewöhnlich $\{10\bar{1}\}$ und $\{100\}$ bei prismatischem Habitus, spalten vollkommen nach dem Prisma; soweit untersucht, erscheinen sie mit Ausnahme des Kupfersalzes sämtlich optisch-positiv mit einer maximalen Doppelbrechung von im Mittel 0,045. (Siehe Tabelle VIIa.)

Röntgenographisch sind nur Doppelfluoride, jedoch ohne eingehende Parameterbestimmung untersucht³⁾. Für die F bzw. H_2O werden trigonal deformierte Oktaeder um Z bzw. R angenommen. Weitere Einzelheiten müssen übergangen werden. — Zum Vergleich sind nachfolgend experimentell bestimmte und mittels der Dichte errechnete Gitterkonstanten zusammengestellt. (Siehe Tabelle VIIb.)

Einen besonders schönen Beweis für unsere Behauptung der Diagonalverwandtschaften, die nur die logische Fortsetzung der schon von Marignac erkannten morphologischen Ähnlichkeit ist, haben wir bei den letztgenannten Reihen in Experimenten von B. Gossner⁴⁾, der auf Groths Anregung die Mischkristallfähigkeit verschiedener Salzpaare untersuchte. Dabei interessieren uns hier mehr die Ergebnisse bei Paaren mit Anionwechsel. Kurz zusammengefaßt ergeben sich dabei die folgenden Tatsachen, wobei wesentlich durch Ermittlung der spezifischen

1) Das in r unsichere Cu^{+2} ist an das Ende gesetzt.

2) Nach den P. Groth, Chem. Kryst. 1, 558ff. zitierten Untersuchungen von vornehmlich Ch. de Marignac, dann Topsøe und Christiansen, Dufet, Graulich, Gossner.

3) O. Hassel, Z. physikal. Ch. 126, 118. 1927; O. Hassel u. J. Richter-Salvesen, ibid. 128, 345. 1927.

4) B. Gossner, Z. Krist. 42, 475. 1907 und 44, 468. 1908.

Tabelle VIIa.

II

Typus $RZO_xF_{6-x} \cdot 6H_2O$; Werte von $a:c$ und α .

	Mg	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Cu
SrF_6	1:0,5174 412° 9'	1:0,5136 412° 16'	1:0,5219 412° 4'	1:0,5173 412° 10'	1:0,5033 412° 32'	1:0,5043 412° 30'		1:0,5395 412° 34'
TiF_6	~ 1:0,5 ~ 412°			1:0,5136 412° 16'		1:0,5157 412° 13'		
MoO_xF_4			1:0,5166 412° 10'	1:0,5166 412° 10'			1:0,5159 412° 12'	
$NbOF_6$				1:0,519 412° 6'				
$MoOF_5$				1:0,5136 412° 51½'				
SnF_6	~ 1:0,5 ~ 412°	1:0,5145 412° 14'	~ 1:0,5 ~ 412°	1:0,5190 412° 7'		1:0,5161 412° 12'	~ 1:0,5 ~ 412°	
ZrF_6		1:0,5185 412° 8'		1:0,5176 412° 9'				

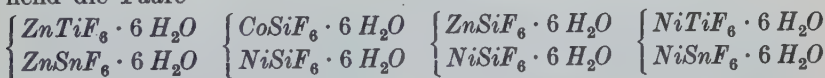
Tabelle VIIb.

Gitterkonstanten der hexagonalen Zelle für die Reihe
 $[ZX_6]^{II}[R(H_2O)_6]$ in Å; a' und c' (c' entspricht dem doppelten c -Wert
 des vorher angegebenen Achsenverhältnisses; die Zelle faßt 9 Moleküle).

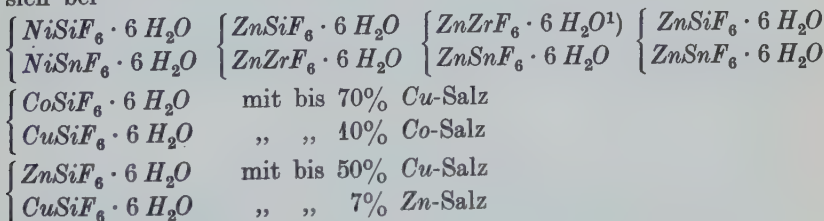
	<i>Mg</i>	<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>
<i>SiF₆</i>	9,56 9,89	9,26 9,505	9,31 9,695	9,325 9,644	9,62 9,68	9,66 9,75		8,67 9,35
<i>TiF₆</i>	9,77 9,85			9,55 9,88				
<i>MoO₂F₄</i>			9,96 10,29	9,926 10,25				
<i>NbOF₅</i>								
<i>MoOF₅</i>								
<i>SnF₆</i>	9,77 10,02	9,70 9,98		9,71 10,19				
<i>ZrF₆</i>				9,77 10,11				

Gewichte der aus gemischten Lösungen ausfallenden Kristalle auf den Grad der Mischfähigkeit geschlossen wurde.

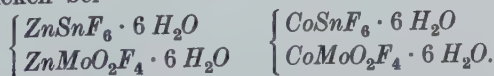
1. Eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen lieferten anscheinend die Paare



2. Mischkristallbildung mit mehr oder weniger großer Lücke zeigte sich bei



sicher große Lücken bei



1) Lücke klein; intermediär auftretende monokline Kristalle wahrscheinlich einem Doppelsalz angehörend.

Das Wichtige für uns ist die Tatsache von Mischkristallbildung bei den beiden letzten Paaren. Doch ergeben sich hier sofort neue Fragestellungen. Denn es befremdet zunächst feststellen zu müssen, daß in den Gitterkonstanten nach den üblichen Anforderungen genügend übereinstimmende Salze, deren wiederum allein unterschiedliche Zentralionen sich um etwa 10% in den Ionenradien unterscheiden, wie die von *Sn* und *Mo* große Mischungslücken aufweisen, während in beidem einander noch ferner stehende wie die von *Ti* und *Sn* kontinuierliche Mischkristalle bilden.

Prinzipiell vermögen wir zwei Ursachen zu erkennen. Die eine ist die Fluoroxysubstitution, die andere der Bau der Zentralionen. Eine Entscheidung über die wahre oder wahren Ursachen wird erst ein viel reicheres Erfahrungsmaterial ermöglichen. Doch muß bereits herausgestellt werden, daß der zweitgenannte Effekt, unterschiedlicher Bau des Zentralions, bei beiden vorliegend gegensätzlichen Paaren auftritt.

Wir haben demnach hier anscheinend eine zweites Mal den Hinweis darauf, daß Fluoroxyverbindungen, vermutlich wegen des asymmetrischen Baus ihres Anionkomplexes, sich den einfachen Gesetzmäßigkeiten der reinen Grenzkörper nicht einfügen wollen.

F. Mauro¹⁾ führte die stärkere Diskrepanz zwischen den Analysendaten und den theoretischen Werten bei der Untersuchung der Kupfer-Molybdän-oxyfluorsalze auf bereits eingetretene Mischkristallbildung zurück von $MoO_2F_2 \cdot CuF_2, 4 H_2O$ mit $MoOF_3 \cdot CuF_2, 4 H_2O$; es gelang ihm auch nicht, durch den elektrischen Strom etwa die in *HF* gelöste Verbindung von der Form MoX_6 vollständig in die von der Form MoX_5 überzuführen. Wie es z. B. in dem Handbuch von R. Abegg geschehen ist, darf man fraglos mit Berechtigung diese Erfahrung auf alle Molybdän-salze ausdehnen. Aber es verdient doch hervorgehoben zu werden, daß eigens darauf gerichtete Untersuchungen hier wie in ähnlichen Fällen bei den umgebenden Elementen des Systems außer den Gossnerschen nicht angestellt sind.

2. Typus R_3ZX_6 .

Der Salztypus R_3ZF_6 ist weit verbreitet und beschränkt sich in der bekannten Weise nicht auf die Elemente der Kolonne III des *PS*. Die Typen der eigentlichen Fluoroxyverbindungen sind weitaus spärlicher vertreten, und die Isomorphie im engeren Sinn kann nur in wenigen Beispielen durchschlagend belegt werden. Als Beweis für die behauptete

1) F. Mauro, Z. anorg. Ch. 2, 25. 1892.

Diagonalverwandtschaft genügt der röntgenographisch erbrachte Nachweis, daß die kubischen Verbindungen $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ isostrukturell sind, und daß in ihren Strukturen komplexe Baugruppen $[\text{ZX}_6]$ feststellbar sind¹⁾. Als Prototyp dieses Strukturtypus gilt der Ammoniumkryolith $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ³⁾, Typus *H* 71 nach dem Strukturbericht. Man fand bisher:

$$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 \quad a = 8,904 \text{ \AA}^2,$$

$$(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 \quad a = 9,10 \text{ \AA}^1),$$

$$(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3 \quad a = 9,10 \text{ \AA}^1).$$

Es darf schon jetzt mit einer an Gewißheit grenzenden Wahrscheinlichkeit für die anderen, im Folgenden noch näher bezeichneten Verbindungen der Reihe, soweit sie kubisch kristallisieren — und dieser Typus erscheint recht beständig fast durch das ganze System hindurch —, die gleiche Struktur angenommen werden.

So besitzt wohl der Kryolith



(mit seinem bekannten $T_u \sim 570^\circ \text{C}$) eine isostrukturelle α -Modifikation. Die entsprechenden *Rb*- und *Cs*-Salze sind nur aus Schmelzdiagrammen der binären Systeme erschlossen; *K*- und *Rb*-Salz scheinen gleichfalls einen Umwandlungspunkt zu besitzen, somit wahrscheinlich auch eine isostrukturelle (kubische) α -Modifikation:



Im Anschluß an das Aluminium liefert noch Scandium die Verbindungen $\text{K}_3\text{ScF}_6^{6)}$, $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6^{6)}$ in wasserhellen, leicht löslichen Oktaedern, Yttrium und die seltenen Erden nach der bisherigen Erfahrung nicht mehr, da keine Löslichkeit der Trifluoride in Alkalifluoridlösungen unter Komplexbildung eintritt. $[\text{ScF}_6]$ ist sogar ein verhältnismäßig starker Komplex; Ammoniak fällt beim Kochen kein Hydroxyd aus dem NH_4^- , wohl aber dem *K*-Salz⁷⁾. Isolierung der Säure gelang allerdings

1) L. Pauling, J. Am. chem. Soc. **46**, 2738. 1924.

2) G. Menzer, Z. Krist. **73**, 113. 1930. L. Pauling, ibid. **74**, 104. 1930.

3) Vgl. auch E. Petersen, J. pr. Ch. (2) **40**, 55. 1889; H. v. Helmholtz, Z. anorg. Ch. **3**, 127. 1893.

4) A. Duboin (anscheinend rhombisch-pseudohexagonale β -Modifikation), Bl. Soc. Min. France **15**, 191. 1892.

5) N. Puschkin u. A. Baskow, Z. anorg. Ch. **81**, 347. 1913.

6) R. J. Meyer, Z. anorg. Ch. **86**, 274. 1914.

7) Entgegen Meyer soll übrigens nach J. Sterba-Böhm (Bl. Soc. chim. France (4) **27**, 185. 1920) $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ nur in Gegenwart von NH_4F in Lösung beständig sein.

nicht. — Während von Gallium nichts Genaueres bekannt scheint, ist vom Indium sicher, daß $In(OH)_3$ noch schwach saure Eigenschaften besitzt. Z. B. kennt man ein Magnesiumindat $Mg(InO_2)_2$, und Indiumtrifluorid, im Überschuß mit Ammoniumfluoridlösung versetzt, liefert große farblose Oktaeder eines Salzes, dessen Zusammensetzung zwar nicht ermittelt wurde, das aber aus kristallchemischen Gründen zweifellos als das zu erwartende Ammoniumfluindat ($NH_4)_3InF_6^1$) anzusprechen ist. — Von den analogen Chromsalzen R_3CrF_6 ; $R = K^2$, NH_4^3) ist allein das zweite einwandfrei in leicht löslichen, grünen regulären Oktaedern mehrfach sichergestellt. Nach Gefrierpunktsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen sind in den beim Erhitzen grün werdenden, ursprünglich violetten CrF_3 -Lösungen bereits Komplexionen anzunehmen. Beim Vermischen mit Alkalifluoridlösungen fallen die Komplexsalze aus.

Demgegenüber ist nach chemischer Erfahrung [VF_6] ein recht schwacher, in Lösung wesentlich in Komponenten gespaltenen Komplex. In grünen Oktaedern scheint sichergestellt das Salz ($NH_4)_3VF_6^4$).

In den Lösungen der schwer löslichen Eisenkryolithe R_3FeF_6 ; $R = Na^5$, K , NH_4^6) hat man gleichfalls Komplexionen anzunehmen; die typischen Fe -Reaktionen geben sie nicht. Die kristallisierten Salze sind farblos. Allein das NH_4 -Salz (vgl. oben) ist bis jetzt einwandfrei als kubisch nachgewiesen.

Beim Titantrifluorid TiF_3 finden wir analoge Verhältnisse wie bei Cr vor. Seine Lösungen erscheinen bald grün, bald violett; von der im freien Zustand auch nicht bekannten Titanfluorwasserstoffsäure gibt es entsprechende Komplexsalze, von denen ($NH_4)_3TiF_6^7$) in leicht löslichen, rotvioletten Oktaedern sichergestellt ist.

Über die Kristallographie eines Salzes $Na_3SbF_6^8$) wird nur unzulänglich berichtet. — Salze einer leicht zerfließlichen kristallinischen Masse von $BiF_3 \cdot 3 HF = ? H_3[BiF_6]^9$), deren Komplexnatur nicht direkt erwiesen ist, sind bis jetzt nicht bekannt.

1) A. C. Huysse, Chem. Ztrblt. 1900 I, 317.

2) O. T. Christensen, J. pr. Ch. (2) 35, 163. 1887.

3) R. Wagner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 19, 396. 1886; E. Petersen, l. c.; H. v. Helmholtz, l. c. 4) E. Petersen, l. c. 5) R. Wagner, l. c.

6) Ch. de Marignac, Oeuvres 2, 45; R. Wagner, l. c.; H. v. Helmholtz, l. c.

7) E. Petersen, l. c. Vgl. A. Piccini, Atti Linc. (4) 1, 47. 1884/85.

8) F. A. Flückiger, Pogg. Ann. 87, 245. 1852 (offenbar rhombische (? ! pseudohexagonale) Prismen mit Pyramiden, seltener domatischen Flächen.

9) Muir, Hoffmeister u. Robbs, J. chem. Soc. London 39, 33. 1881.

Oxyfluorverbindungen normal vierwertiger Zentralatome fehlen auch hier. Jedoch tritt V bereits wieder als kristallchemisch brauchbarer Ersatz ein. Das Salz $(NH_4)_3VOF_5^{1)}$ wird als in blauen Oktaedern, z. T. mit $\{400\}$, kristallographisch beschrieben und reiht sich so durchaus folgerichtig ein. Sei nochmals auf die anormale Doppelbrechung dieser Kristalle hingewiesen. Zur Behebung jeglicher Zweifel ist hier eine baldige Strukturbestimmung besonders erwünscht.

Fungiert das Vanadium mit seiner Normalvalenz, so bildet es die wohl definierte und beständigste Verbindung $(NH_4)_3VO_2F_4^{2)}$ in gelben Oktaedern mit anormaler Doppelbrechung oder vielleicht wirklich nur pseudokubischen Kristallen niederer Symmetrie, für die schon von E. Petersen ausdrücklich auf die Verwandtschaft mit einigen der damals bekannten, vorher genannten Salze aus dieser Reihe aufmerksam gemacht und an Marignacs Hypothese vom Ersatz $F-O$ erinnert wurde.

Von den sechswertigen Zentralatomen schließen sich an die Verbindungen $(NH_4)_3MoO_3F_3^{3)}$, nach L. Pauling, wie oben bereits ausgeführt, isostrukturell mit dem Ammoniumkryolith, in farblosen glasglänzenden Oktaedern oder in Kombination $\{411\} \cdot \{400\}$, aus Wasser unverändert umkristallisierend, $(NH_4)_3WO_3F_3^{4)}$ nach Marignac gleichfalls in isotropen Oktaedern.

3. Wassereinlagerungsverbindungen.

Das Vorkommen einer größeren Zahl komplizierter zusammengesetzter hydratischer Verbindungen, insbesondere auch von Elementen mit Valenzwechsel aus den Kolonnen V und VI des *PS*, und daraus entspringende interessante Isomorphiebeziehungen veranlaßten, bei der Konstitutionsdeutung die Theorie der Wassereinlagerung in erster Sphäre zu Hilfe zu nehmen, und zwar offenbar mit Erfolg, wie die dadurch heraus tretenden Diagonalbeziehungen im Sinne der hier vertretenen Grundauffassung erkennen lassen. — Ein chemisches Analogon dieses Verfahrens, Wassermoleküle unter Verdrängung anderer Atome bzw. -gruppen als Liganden in einen Komplex eintreten zu lassen, haben wir schon eingangs in der bekannten Wernerschen Reihe der komplexen Platinchloride hin-

1) A. Piccini-Giorgis, Gazz. 18, 186. 1888 (Messungen von Bucca); E. Petersen, J. pr. Ch. (2) 40, 194. 1889. (P. stellte u. d. M. Kantenwinkelmessungen an und erhielt Winkel zwischen $59^\circ 12'$ und $60^\circ 48'$, im Mittel $60^\circ 3'$.)

2) E. Petersen, l. c. A. Piccini-Giorgis, l. c.

3) E. Scacchi, Atti Linc. (4) 4, 478. 1887.

4) Ch. de Marignac, Oeuvres 2, 124.

geschrieben. Die Möglichkeit chemischer Beweise liegt auf der Hand¹⁾. In günstigen Fällen wird sich durch kristallographische Untersuchung der Beweis für eine solche Konstitution erbringen lassen²⁾.

Uns beschäftigen im Folgenden insbesondere sog. Pentacidoaquo-
verbindungen, Derivate von Fluoroxysalzen, in denen für je 1 F
1 H₂O eingetreten ist, wodurch sich die Elektrovalenz des Komplexes
um je 1 erniedrigt: $\overset{\text{I}}{R}_{6+x-w} [\overset{w}{Z}\overset{w}{O}_x F_{3-x}] \rightarrow \overset{\text{I}}{R}_{5+x-w} [\overset{w}{Z}\overset{w}{O}_x F_{5-x} (H_2O)]$. Man
kennt solche Verbindungen von jeder der vorbehandelten Reihen. —
Einige wenige Verbindungen, bei denen im Anionkomplex eine höhere
Zahl von Wassermolekülen als 1 unter entsprechender Erniedrigung der
Elektrovalenz substituiert ist, werden im Folgenden an den ent-
sprechenden Stellen sogleich einbezogen.

Pentacidoaquosalze $\overset{\text{I}}{R}[ZX_5(H_2O)]$.

Schon hier werden wir wieder die Richtigkeit und Zweckmäßigkeit
unserer natürlichen Klassifikation erkennen, indem bisher als Hydrate
geschriebene, mehr oder weniger isoliert stehende Verbindungen syste-
matisch einzugliedern sind und so miteinander in bisher nicht vermuteter
Weise verknüpft werden.

Wir beginnen mit wasserhaltigen Alkalizirkonfluoriden von der
Formel $\overset{\text{I}}{R}[\overset{\text{I}}{Zr}F_5(H_2O)]$; $\overset{\text{I}}{R} = K^3$, Cs, Tl⁴⁾. Das Kaliumsalz stellte schon
Ch. de Marignac³⁾ dar, doch gestattete die unvollkommene Ober-
flächenbeschaffenheit nur eine angenäherte Bestimmung der Kristall-
winkel (bis auf Grade)⁵⁾. Man ersieht aber deutlich, daß diese monoklin-
prismatischen, kurzen dicken Prismen bezeichnenderweise pseudo-
hexagonal sind nach der a -Achse (in einer von mir durchgeführten zweck-
mäßig transformierten Aufstellung, bei der die an der Begrenzung der
Kristalle auch beteiligten Flächen des Prismas {110} und (101) etwa
ein Pseudorhomboeder bilden), mit $a:b:c \sim 0,45:1:0,60$, $\beta = 101\frac{1}{4}^\circ$. —
Die etwas nach b verzerrten Kristalle des anscheinend damit isomorphen
Cäsiumsalzes wurden aus den gleichen Gründen wie oben nicht vermessen⁴⁾.

1) Zur Frage des chemischen Nachweises von Komplexwasser vgl. etwa
R. Weinland, Einführung usw.

2) Vgl. etwa O. Hassel, Norsk geol. Tidsskr. 9, 33. 1927; 10, 92. 1928.

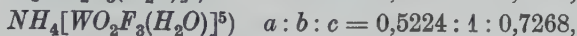
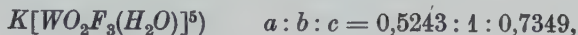
3) Ch. de Marignac, Oeuvres 2, 47.

4) H. L. Wells u. H. W. Foote, Z. anorg. Ch. 10, 434. 1895. Am. J. Sc. (4) 3,
466. 1897.

5) So sind die »berechneten« Winkel bei Marignac, l. c. durch sehr willkür-
liche Festsetzung gewonnen; P. Groth verzichtete in der Chem. Kryst. auf die
Angabe morphologischer Konstanten.

Die von Marignac dargestellte Verbindung $AsOF_3 \cdot KF \cdot H_2O = K[AsOF_4(H_2O)]^1$ ist leider kristallographisch unerforscht. Bezeichnenderweise wird die ebenfalls von Marignac ermittelte zerfließliche, aus Wasser wieder auskristallisierende Verbindung $SbOF_3 \cdot NaF \cdot H_2O = Na[SbOF_4(H_2O)]^2$ auch in hexagonalen Prismen, die bald durch spitze Rhomboeder, bald durch sechsflächige Pyramiden begrenzt sind, angegeben³).

Schließlich folgen zwei kristallographisch gut untersuchte Salze vom Typus $RZO_2F_3 \cdot H_2O^4$:



deren Analoga offenbar von M. Delafontaine⁶) dargestellte, nicht wieder bestätigte Salze sind: $R[MoO_2F_3(H_2O)]$; $R = K, NH_4, Rb$, für das K -Salz $a : b : c = 0,5354 : 1 : 0,7359$, in pseudohexagonalen, rhombisch-prismatischen Kristallen $\{110\} \cdot \{010\}$ mit pyramidalen Endigungen samt Basis, die des Ammoniumsalzes in Aragonit-ähnlichen Verwachsungen. Ihre morphologischen Konstanten nähern sich auffällig den früher verzeichneten der gleichfalls rhombisch-pseudohexagonalen Kristallarten vom Typus R_2ZX_6 . Beide sind offenbar strukturell verwandt, zugleich ein Beweis für die richtige Konstitutionsauffassung der ersteren als Wassereinlagerungsverbindungen. Es handelt sich hier um einen jener Fälle, wie sie die fortgesetzte röntgenographische Erforschung von Kristallstrukturen neuerdings öfters aufzufinden scheint, wo systematische Auslassung von Gitterstellen, hier für die Kationen in der dichten Gitterträgerpackung in Kauf genommen wird, wenn nur die Neutralisation, hier durch die teilweise Ersetzung von O^{--} -Ionen durch die elektrisch neutralen Wassermoleküle, im Gitter erreicht ist.

1) Ch. de Marignac, Oeuvres 2, 351.

2) Ch. de Marignac, Oeuvres 2, 346.

3) Unsicher erscheint z. B. noch (Ch. de Marignac, Oeuvres 2, 266) $Na[NbOF_4(H_2O)]$.

4) Gewisse neuerdings dargestellte wasserhaltige Salze von U mit organischen Basen lassen diesen Typus auch für U stabil erscheinen (F. Olsson, Z. anorg. Ch. 187, 112. 1930). Vgl. ebenso schon nach V. v. Lang (P. Groth, Chem. Kryst. 1, 597) das monoklin-hypokubische $UO_2F_3Na \cdot 4H_2O = Na[UO_2F_3(H_2O)] \cdot 3H_2O$.

5) Ch. de Marignac, Oeuvres 2, 124, 128.

6) M. Delafontaine, Arch. sc. phys. nat. (2) 30, 232. 1867.

Pentacidoaquoverbindungen $\overset{\text{I}}{R_2}ZX_5(H_2O)$ und $\overset{\text{II}}{RZX}_5(H_2O)$.

Das Verhalten beim Entwässern stützt z. T. für die folgenden Eisen-salze $\overset{\text{I}}{R_2}[FeF_5(H_2O)]$; $\overset{\text{I}}{R} = K^{1)2)}$, Tl (mit $2 H_2O$)²⁾, Ag (mit $2 H_2O$)²⁾ diese Formulierung. Ganz geklärt sind die Verhältnisse hier aber noch nicht. Kristallographische Untersuchungen stehen aus.

Gleicherweise wurden beschrieben Salze von den folgenden Typen: $\overset{\text{I}}{R_2}[AlF_5(H_2O)]$; $\overset{\text{I}}{R} = K^3)$, (Pyridin, Äthylendiammin)⁴⁾, $\overset{\text{I}}{R_2}[CrF_5(H_2O)]$; $\overset{\text{I}}{R} = Na^5)$, $K^3)^5)$, $NH_4^5)$, dieses letztere in grünen »Oktaedern« angegeben; $\overset{\text{I}}{R_2}[MnF_5(H_2O)]$; $\overset{\text{I}}{R} = K^6)$.

Eine weniger ausgesprochene Neigung zur Komplexbildung zeigt VF_3 ; entsprechend sind nach den vorliegenden Untersuchungen gut kristallisiert gewonnene, analoge, stets grüne Komplexsalze in Lösung weitgehend in die Komponenten zerfallen. Es fiel schon E. Petersen⁷⁾ auf, daß bei allen isolierbaren Hydraten stets das Verhältnis herrschte $V : (\text{Fluoralkali} + \text{Wasser}) = 1 : 3$; es ist das nur der Ausdruck der konstanten $KZ 6$ und der Notwendigkeit der vorbesprochenen Auffassung vom Einbau der Wassermoleküle in die erste Sphäre des Zentralatoms. —

Der meist »oktaedrische« Habitus der Salze $\overset{\text{I}}{R_2}[VF_5(H_2O)]$; $\overset{\text{I}}{R} = K, NH_4^7)$, dessen zweites allerdings von Petersen zugleich als doppelbrechend angegeben wird, mag als kristallmorphologischer Hinweis auf die Verwandtschaft zum Typus R_2ZX_6 gelten, sei es, daß wahrhaft kubischer Bau vorliegt, sei es, daß nur eine geringe Deformation eines solchen durch den Ersatz $F-H_2O$ eingetreten ist. — Stärkere Veränderung der ersten Sphäre hat offenbar bereits erhebliche Strukturänderung zur Folge. Wenigstens werden die Kristalle der nächsten nach diesem Prinzip hergestellten Stufe $R[VF_4(H_2O)_2]$; $R = NH_4^7)$ als »lamellare Aggregate« angegeben, was wohl immerhin als niedriger symmetrisch gedeutet werden darf⁸⁾.

1) O. T. Christensen, J. pr. Ch. (2) **35**, 179. 1887.

2) R. Weinland, I. Lang u. H. Fikentscher, Z. anorg. Ch. **150**, 47. 1926.
Hier auch noch von Guanidin, Äthylendiammin, Pyridin (+ $2 H_2O$).

3) O. T. Christensen, l. c. 4) R. Weinland u. Gen., l. c.

5) R. Wagner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 896. 1886.

6) O. T. Christensen, l. c.; E. Müller u. P. Koppe, Z. anorg. Ch. **68**, 160. 1910.

7) E. Petersen, J. pr. Ch. (2) **40**, 40. 1889.

8) Kristallographisches über $Tl[VF_4(H_2O)_2]$ (F. Ephraim u. L. Heymann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4461.1909) fehlt.

Sinngemäß schließt sich an die vorher genannten Salze an $2 \text{NH}_4\text{F} \cdot \text{VOF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2 \left[\overset{\text{IV}}{\text{VOF}_4}(\text{H}_2\text{O}) \right]$, ein Salz, dessen »vierseitige, schräg abgeschnittene«, blaue Prismen Petersens¹⁾ von H. Baker²⁾ als nicht vollständig berechenbare, monokline Kombination $\{001\} \cdot \{110\}$ gedeutet werden konnten und dessen Struktur offenbar nur eine monoklin-defor-mierte Variante des Typus der einfacher gebauten Fluoroaquaosalze darstellt.

Durch Eindunsten der Lösungen der Komponenten stellten R. Weinland und Gen. außerdem her Fluoroferrate zweiwertiger Metalle, die im dargelegten Sinne gedeutet werden als analoge Pentafluoro-Aquo-Derivate der Formel $[\text{FeF}_5(\text{H}_2\text{O})] \left[\overset{\text{II}}{\text{Me}}(\text{H}_2\text{O})_6 \right]$; $\overset{\text{II}}{\text{Me}} = \text{Zn}^{3)}, \text{Cd}^{4)}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}^{3)}$. Sie scheinen von den Genannten als rhomboederähnliche Kriställchen erkannt zu sein. Damit eröffnet sich wieder eine wichtige kristallchemische und somit zugleich für die Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen beweisende Verwandtschaft zu den früher behandelten, rhomboedrisch kristallisierenden Salzen des Typus $[\text{ZX}_6] \left[\overset{\text{II}}{\text{Me}}(\text{H}_2\text{O})_6 \right]$. Dies wird im Folgenden noch deutlicher.

Analoge Salze gibt es mit *Al*, *Cr* und *V* als Zentralatomen wie folgt: $[\text{AlF}_5(\text{H}_2\text{O})] \left[\overset{\text{II}}{\text{Me}}(\text{H}_2\text{O})_6 \right]$; $\overset{\text{II}}{\text{Me}} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}^{3)}$. $[\text{CrF}_5(\text{H}_2\text{O})] \left[\overset{\text{II}}{\text{Me}}(\text{H}_2\text{O})_6 \right]$; $\overset{\text{II}}{\text{Me}} = \text{Zn}^{5)}, \text{Ni}, \text{Co}^{5)})^6)$. $[\text{VF}_5(\text{H}_2\text{O})] \left[\overset{\text{II}}{\text{Me}}(\text{H}_2\text{O})_6 \right]$; $\overset{\text{II}}{\text{Me}} = \text{Zn}, \text{Cd}^{7)}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}^{6)}$. Einige kristallographische Angaben über *Cr*- und *V*-Salze liegen von Petersen vor. Petersen maß u. d. M. einige Winkel und deutete die Kristalle als monokline, rhomboederähnliche Kombination $\{001\} \cdot \{110\}$. Eine besondere Stellung nimmt das Salz ein $[\text{CrF}_5(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{5)}$.

Die gerade für unsere Problemstellung bedeutungsvolle und beweiskräftige Angabe von A. Piccini und Giorgis⁸⁾, daß gelbes $\text{VO}_2\text{F} \cdot \text{ZnF}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} = \left[\overset{\text{V}}{\text{VO}_2\text{F}_3} \right] [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]$, blaues $\text{VOF}_2 \cdot \text{ZnF}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} = \left[\overset{\text{IV}}{\text{VOF}_4} \right] [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]$, grünes $\text{VF}_3 \cdot \text{ZnF}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} = \left[\overset{\text{III}}{\text{VF}_5} \right] [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]$

1) E. Petersen, J. pr. Ch. (2) 40, 193. 1889.

2) H. Baker, J. chem. Soc. London, 33, 395. 1878. Lieb. Ann. 202, 262.

3) R. Weinland u. O. Köppen, Z. anorg. Ch. 22, 266. 1899.

4) R. Weinland, J. Lang u. H. Fikentscher, ibid. 150, 59. 1926.

5) G. O. Higley, J. Am. chem. Soc. 26, 630. 1904.

6) E. Petersen, l. c.

7) A. Piccini u. Giorgis, Gazz. 22 I, 90. 1892.

8) A. Piccini u. Giorgis, Gazz. 22 I, 90. 1892.

Mischkristalle bilden, ist leider bisher nicht bestätigt und durch kristallographische Untersuchungen erweitert. Sie würde in besonders eindringlicher Weise die obigen Darlegungen unterstreichen. Nach E. Petersen¹⁾ soll übrigens das von H. Baker²⁾ auch kristallographisch angenähert beschriebene Doppelsalz



einfach das oben genannte $VO_2F \cdot ZnF_2 \cdot 7 H_2O$ sein. Dagegen, daß man es etwa mit einem Mischkristall zu tun hätte, spricht die gelbe Farbe des Produkts. Ein Doppelsalz 1:1 $[VOF_4(H_2O)][Zn(H_2O)_6] \cdot [VO_2F_3(H_2O)][Zn(H_2O)_6]$ hätte übrigens die nahe übereinstimmende Bruttoformel $V_2O_3F_7Zn_2 \cdot 14 H_2O$; aber auch dieses hätte nicht die rein gelbe Farbe von Bakers Kristallen.

c) Verbindungen mit der scheinbaren $KZ \gamma$.

Das Wörtchen »scheinbar« oder »vermeintlich« kennzeichnet eine verbreitete Ansicht von Chemikern dahin, daß der chemische Tatbestand die Existenz einer solchen KZ innerhalb dieser Moleküle als unsicher erscheinen lasse. Einige der von R. Weinland, l. c. p. 295, dargestellten Belege brauchen jedoch nicht bei sämtlichen Stoffen in der gleichen Art zuzutreffen. A. Werner gab hierher gehörigen Verbindungen die Konstitution von Einlagerungsverbindungen unter Aufrechterhaltung der $KZ 6$, wobei, wie man sieht, komplexe Kationen anzunehmen waren: $(NH_4)_3SiF_7 = SiF_4 \cdot 3 NH_4F = [Si^{(NH_4F)_3}_3]F$, eine Formulierung, die, wie wir sehen werden, offenbar dem Kristallbau nicht entspricht.

In rein chemischer bzw. physikalisch-chemischer Hinsicht ist festzustellen, daß Ionen $(ZF_7)^{IV}$ und entsprechende oxyfluoridischer Natur $(ZO_xF_{7-x})^w$, als Index die Ladungszahl $(7+x-w)'$, in der chemischen Literatur bisher nicht durch spezifische Reaktionen charakterisiert und selten durch irgendwelche Daten wie Leitfähigkeitsmessungen entsprechender Lösungen eindeutig experimentell erschlossen waren. A. Miolati und U. Alvisi³⁾ untersuchten das elektrolytische Verhalten einiger hierhergehöriger Komplexsalze. Während bei den meisten infolge ihrer hydrolytischen Spaltung die Versuchsergebnisse unsicher blieben, gaben die für die Leitfähigkeit erhaltenen Maßzahlen bei Uransalzen der Formel $R_3UO_2F_6$ den sicheren Hinweis auf die Stabilität

1) E. Petersen, J. pr. Ch. (2) 40, 292. 1889.

2) H. Baker, J. chem. Soc. London 33, 394. 1878; Ber. Dtsch. chem. Ges. 11, 1727. 1878.

3) A. Miolati u. U. Alvisi, Atti Linc. 6 II, 376. 1897.

der Komplexe. Wenn praktisch auf Grund von Hydratation vielleicht diese Komplexe sich zur wahrscheinlicheren KZ 8 vervollständigen, so ist das prinzipiell für unsere Betrachtungen ohne Bedeutung, wo es nur darauf ankommt, festzustellen, daß von Komplexen mit der KZ 6 oder 4 verschiedene, eigengesetzliche Komplexe in den Lösungen dieser Salze existieren.

Ferner lieferten die in neuester Zeit von G. von Hevesy¹⁾ unternommenen Untersuchungen über die Löslichkeiten von Zirkon- und Hafniumdoppelfluoriden einen bestimmten Hinweis: die Löslichkeit von Hexafluorid $[Zr(Hf)F_6](NH_4)_2$ in NH_4F -Lösung steigt mit der Konzentration derselben; diese anormale Löslichkeitsvermehrung kann nur auf die Bildung von Komplexionen, und zwar der Heptafluoride $[Zr(Hf)F_7](NH_4)_3$ zurückgeführt werden. Dies wird auch durch die weitere Erscheinung bestätigt, daß nach Erreichen eines Maximums bei weiterer Konzentrationssteigerung von NH_4F die Löslichkeit wieder abnimmt. Das Maximum entspricht der Umwandlung des Bodenkörpers und dem Sättigungsgleichgewicht an beiden Doppelsalzen. Heptafluoridkomplexe muß man also wohl vorläufig als mögliche Ionen in der Lösung ansehen. Über ihre spezifischen Eigenschaften außer die rein chemischen der Fällung bestimmter Salze, also wiederum nur kristallbildender Vorgänge, ist nichts bekannt. Die entsprechend anzunehmenden Anionkomplexe bei Niob und Tantal gelten übrigens zum mindesten als stark hydrolytisch gespalten, bei Tantal weit stärker noch als bei Niob, so daß nicht einmal wie noch bei diesen aus flußsauren Lösungen von Ta_2O_5 durch Zusatz eines Fluorids die entsprechenden Fluoroxysalze erhalten werden können, weil darin vorwiegend TaF_5 enthalten ist und dessen Doppelsalze sich ausscheiden²⁾.

Es entspricht der theoretischen Unmöglichkeit gleichwertiger Punktlagen von der Zahl $7n$ in irgendeiner Raumgruppe, wenn man im Kristallbau der Heptaverbindungen Komplexe $[ZX_7]$ als Baugruppen nicht erwartet. Nach der Art ihrer Entstehung ist eine plausible Annahme über den Kristallbau die einer Aufspaltung des Komplexes in $[ZX_6]$ und X . Das entspräche der auch sonst beliebten chemischen Schreibweise als Doppelsalz $(NH_4)_3SiF_7 = (NH_4)_2SiF_6 \cdot NH_4F$, die die unvoreingenommenste ist, weil sie keine Hypothese über die Konstitution des Moleküls enthält.

O. Hassel und H. Mark³⁾ haben auf Grund röntgenographischer

1) G. von Hevesy, Das Element Hafnium. Berlin 1927.

2) Auch eine Lösung des freien $TaOF_3$ ist nicht existenzfähig.

3) O. Hassel u H. Mark, Z. Physik 27, 89. 1924.

Untersuchung für die Salze $(NH_4)_3ZrF_7$ und $(NH_4)_3HfF_7$ (mit noch etwa 15% des ersten in isomorpher Beimischung) einen Strukturvorschlag in diesem Sinne gemacht. Doch wurde in dieser Arbeit nur gezeigt, daß diese vielleicht etwas ad hoc konstruierte Atomanordnung mit 3 Parametern nicht in Widerspruch steht mit den Intensitäten auf den Röntgenogrammen, nicht, daß jede andere, mehrparametrische von ähnlichem Typus wie auch etwa ganz andere Typen in den meroedrischen Raumgruppen ausgeschlossen sind¹⁾.

Angesichts des Mangels röntgenanalytischer Untersuchungen, von dieser einen Arbeit mit ihrem nicht endgültigen Ergebnis abgesehen, kann aber für diese Verbindungen mit der KZ 7 die andere Möglichkeit gar nicht ausgeschlossen werden, daß die 7 »chemisch gleichartigen« Liganden des Moleküls im Kristallbau auf verschiedene Punktlagen entsprechend der Symmetrie gruppenweise verteilt sind derart, daß auch dort eine räumliche Anordnung um das Zentralatom nach einer Art KZ 7 heraustritt, zugleich mit gewissen, aber nicht erheblichen Unterschieden im Abstand Zentralatom—Ligand.

Der Frage, wieweit hier gar eine Anordnung nach einer KZ 8 stattfindet, nur mit systematischer Auslassung von Punkten, kann erst später in anderem Zusammenhang näher getreten werden.

Auch hier beschränkt sich das Erfahrungsmaterial, unter Einbeziehung selbst aller homologen Zentralatome, offenbar gesetzmäßig auf ein kleines Gebiet des Schemas vom Typus der Tabelle II, auf reine Fluorosalze und Oxyfluorsalze nur niederen Sauerstoffgehalts.

Aus der Reihe $H_2[ZO_xF_{7-x}]$ mit $w=x+5$ sind vorläufig nur einige Fluorosalze bekannt. In Anbetracht des knappen zur Verfügung stehenden Raumes erübrigt sich daher hier eine Besprechung.

Reihe $R_3ZO_xF_{7-x}$ mit $w=x+4$.

Diese Reihe liefert genügendes und einwandfreies Material. Von den »Doppelfluoriden« der Z sind noch am bekanntesten die kubischen, in Oktaedern bzw. Kombinationen von Würfel und Oktaeder auftretenden Salze K_3SiF_7 ²⁾, $(NH_4)_3SiF_7$ ³⁾. Als gleichfalls kubisch und in Oktaedern

1) Vgl. die Kritik im Strukturbericht von P. P. Ewald u. C. Hermann, S. 454.

2) Ch. de Marignac, Oeuvres 1, 495.

3) In späterer Arbeit gibt Ch. de Marignac (Oeuvres 1, 593) wie auch H. Baker, l. c. dieses Salz als tetragonal wie (vgl. weiter) $(NH_4)_3TiF_7$. Es ist unaufgeklärt, ob es sich um Dimorphie handelt.

kristallisierend sind sichergestellt — hierzu vergleiche die bereits oben diskutierten röntgenographischen Ergebnisse von O. Hassel-H. Mark, woraus zugleich die Mischkristallbildung der Salze von *Zr* und *Hf* folgte — $K_3ZrF_7^{1)}$, $(NH_4)_3ZrF_7^{1)}$, $Rb_3ZrF_7^{2)}$, $Tl_3ZrF_7^{3)}$, $K_3HfF_7^{4)}$, $(NH_4)_3HfF_7^{4)}$. Einzig das Salz $(NH_4)_3TiF_7$ fällt bisher heraus, indem es nach Ch. de Marignac⁵⁾ und H. Baker⁶⁾ in tetragonalen, pseudokubischen und sehr schwach doppelbrechenden Prismen {110} mit basaler Endigung zu erhalten ist.

Schon A. Joly⁷⁾ gab dann an, die Salze K_3NbOF_6 , K_3TaOF_6 , $(NH_4)_3NbOF_6$, $(NH_4)_3TaOF_6$ in kubischen Kristallen erhalten zu haben. Die Niobsalze sind chemisch als solche durch die Untersuchungen von Ch. de Marignac, H. Baker und schließlich C. W. Balke und E. F. Smith⁸⁾ durchaus bestätigt; K_3NbOF_6 ⁹⁾ kristallisiert in würfelförmlichen, offenbar monoklinen pseudokubischen Kristallen (allein Baker⁶⁾ will auch diese als isotrope Würfel erhalten haben); das Salz $(NH_4)_3NbOF_6$ ¹⁰⁾ ist wieder kubisch, in Oktaedern bzw. Würfeln bzw. Kuboktaedern. Neuere Untersuchung der analogen Tantalverbindungen steht aus: K_3TaOF_6 ¹¹⁾, $(NH_4)_3TaOF_6$ ¹¹⁾. P. Groth¹²⁾ leitete alle diese Verbindungen fälschlich ab vom Typus R_4ZF_8 mittels Ersatzes von 1 O durch 2 F.

Auch ohne daß eine röntgenographische Untersuchung aller dieser Kristallarten vorliegt, dürfen wir wohl aus den obigen morphologischen Angaben den Schluß der gleichen kristallchemischen Verwandtschaft ziehen, wie das in den entsprechenden Diagonalreihen der Schemata bisher der Fall war. Auch die Fortsetzung der Reihe zu höherwertigen Zentralatomen hin bestärkt in dieser Auffassung, wobei wiederum interessante Morphotropieeffekte auftreten, die ein hohes Maß von Ähnlichkeit mit den an früherer Stelle bei der KZ 6 beobachteten aufweisen.

-
- 1) Ch. de Marignac, Oeuvres 2, 46, 49.
 - 2) Behrens, Anleitung z. mikrochem. Analyse, Hamburg u. Leipzig 1895, S. 91.
 - 3) H. L. Wells u. H. W. Foote, Am. J. Sci. (4) 3, 466. 1897.
 - 4) G. von Hevesy, l. c.
 - 5) Ch. de Marignac, Oeuvres 1, 593.
 - 6) H. Baker, J. chem. Soc. London 35, 760. 1879; Lieb. Ann. 202, 229. 1880.
 - 7) A. Joly, Ann. scient. éc. norm. sup. 6, 164. 1877 (nach P. Groth, Chem. Kryst. 2, 795); C. r. 81, 1266. 1875.
 - 8) C. W. Balke u. E. F. Smith, J. Am. chem. Soc. 30, 1661. 1908.
 - 9) Ch. de Marignac, Oeuvres 2, 259.
 - 10) Ch. de Marignac, l. c.; H. Baker, l. c.; C. W. Balke u. E. F. Smith, l. c.
 - 11) A. Joly, l. c. (Das NH_4 -Salz nicht durch Analysen gesichert; isomorphe Beimischung zum Nb-Salz!)
 - 12) P. Groth, Chem. Kryst. 1, 572.

Hier schließt nämlich an ein Salz



von E. Scacchi¹⁾ kristallographisch untersucht, dessen Beziehungen zu den vorgenannten P. Groth²⁾ nicht zu erkennen vermochte, die wir aber als eine rhombisch-pseudotetragonale Deformation jenes kubischen Strukturtypus auffassen können, die zu den Morphotropiebeziehungen im System der Verbindungen R_2ZX_6 völlig in Analogie steht, und die ferner wahrscheinlich auch zur tetragonal-pseudokubischen Struktur genügend enge Beziehungen hat. Auf diesen Punkt kommen wir an anderer Stelle zurück. Man erkennt diese Beziehungen, wenn man in dem Achsenverhältnis Scacchis die a -Achse verdoppelt. Rein äußerlich ist das Salz übrigens ähnlich hypokubisch wie der Anhydrit, der Habitus ist ausgesprochen pseudotetragonal-prismatisch nach c ; vermerkt sei die Spaltbarkeit nach der Basis senkrecht zur pseudotetragonalen c -Achse.

Ferner gibt es aus der VI. Kolonne Alkaliuranylfluoride $UO_2F_2 \cdot$
 $3 \overset{I}{R}F = \overset{I}{R}_3\overset{I}{U}O_2F_6$, $\overset{I}{R} = K, NH_4$, die wenigstens sicher zu sein scheinen, so sehr es auch an einer modernen systematischen Untersuchung der Uransalze mangelt. $K_3UO_2F_6$ wird als dimorph angegeben, mit einer wiederum tetragonalen, pseudokubischen Modifikation³⁾ und einer monoklinen mit dem sehr auffälligen Achsenverhältnis nach V. von Lang⁴⁾ $a:b:c = 1,375:1:3,477$ mit $\beta = 99^\circ 40'$, vielleicht auch pseudokubisch. Das (NH_4) -Salz ist tetragonal und mit dem vorigen als isomorph bezeichnet.

Vielleicht sind auch die farblosen, derb prismatischen Kristalle einer an feuchter Luft sofort zu explosionsartiger Zersetzung neigenden Verbindung



durchaus als tetragonale mit den vorigen isomorph oder als monoklin pseudokubische hier einzureihen.

Eine tabellarische Zusammenstellung lehrt noch einmal übersichtlich die kristallchemische Verwandtschaft der besprochenen Verbindungen und zeigt die skizzierten Morphotropiebeziehungen auf.

1) E. Scacchi, Atti Linc. (4) 4, 473. 1887.

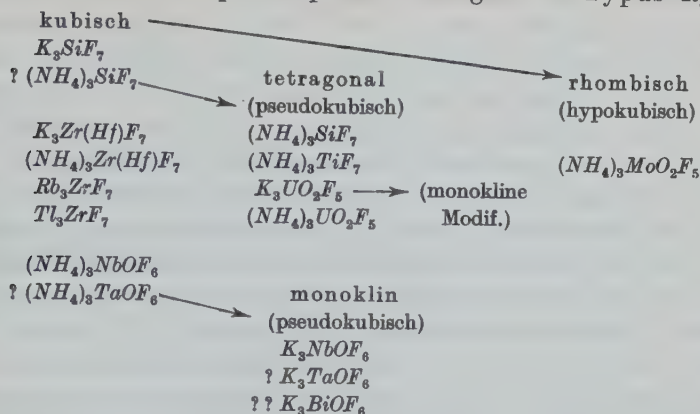
2) P. Groth, Chem. Kryst. 1, 588.

3) H. Baker, J. chem. Soc. London 35, 760. 1879. Lieb. Ann. 202, 234. 1880.

4) V. v. Lang bei Bolton, J. pr. Ch. 99, 270. 1866.

5) O. Ruff, Z. anorg. Ch. 57, 221. 1908.

Tabelle VIII.

Schema der Morphotropiebeziehungen im Typus R_3ZX_7 .

Man kann noch einige weitere Fluoroxysalze (im weiteren Sinn) mit der scheinbaren $KZ 7$ ganz im Sinne unserer Diagonalregel in engste kristallchemische Beziehungen bringen, sämtlich nach den Untersuchungen von Marignac: $TiF_7CuK \cdot 4 H_2O^1$) tetragonal, Prismen $\{110\} \cdot \{001\}$, $TiF_7Cu(NH_4) \cdot 4 H_2O^2$) tetragonal, Prismen $\{110\} \cdot \{001\}$, selten andere Flächen, \ddagger (001) vollk., $a : c = 1 : 4,0769$, $WO_2F_5Cu(NH_4) \cdot 4 H_2O^3$) tetragonal, Prismen $\{110\} \cdot \{001\}$, untergeordnet andere Flächen, $a : c = 1 : 4,0945$. Was ihre Konstitution anbetrifft, sind diese Salze fraglos aufzufassen als Doppelsalze nach dem Typus $[ZX_6][Cu(H_2O)_4] \cdot RF$. Ihre pseudokubische, tetragonale Struktur mit den ihr durch die Formel im Sinne unserer bisherigen Darlegungen ohne Zweifel richtig zugeschriebenen Baugruppen läßt interessante Beziehungen voraussehen zu den Typen R_2ZX_6 , R_2ZX_7 , die gleichfalls ihre röntgenographische Bearbeitung erfahren müssen.

d) Verbindungen mit der scheinbaren $KZ 5$.

Für die Verbindungen mit der vermeintlichen $KZ 5$ gilt mutatis mutandis das bei der $KZ 7$ Gesagte. Die von chemischer Seite der Existenz solcher Komplexe für den gelösten Zustand entgegenstehenden Gründe findet man z. B. in dem zitierten Buch von R. Weinland zusammengestellt, desgleichen die Möglichkeiten von Konstitutionsformeln; die Schreibweise als Doppelsalz ist natürlich die vorsichtigste und hypothesenfreie. Besonders hinzuweisen ist hier noch auf die Untersuchung

1) Ch. de Marignac, Oeuvres 1, 637. 2) l. c., S. 636. 3) l. c. 2, 135.

von G. F. Hüttig¹⁾, in der aus geometrischen Gründen auf der Grundlage des Prinzips der Kugelpackungen die *KZ 5* als sehr unwahrscheinlich nachzuweisen versucht wurde.

Ob im chemischen Molekül nun eine *KZ 5* verifiziert ist oder nicht, ob in Lösung Komplexe (ZX_5) existieren oder nicht, was von hohem Interesse wäre, experimentell eindeutig nachzuweisen oder zu widerlegen, für den Kristallbau solcher Verbindungen steht wiederum fest, daß solche Komplexe als Baugruppen aus theoretischen Gründen so wenig vorkommen dürfen wie die der *KZ 7*²⁾. Selbstverständlich ist auch hier als Ausweg denkbar die Aufspaltung der ersten Sphäre von 5 gleichberechtigten Liganden auf verschiedene Punktlagen einer Raumgruppe. In diesem Sinn sei an den Strukturvorschlag von W. H. Taylor für Andalusit nochmals erinnert. Leider fehlen röntgenographische Struktur Forschungen hier sonst völlig, auch von Verbindungen von ganz einfachem Formeltypus wie z. B. PCl_5 , das bezeichnenderweise als tetragonal beschrieben ist.

Im ganzen sind theoretisch, unter Zugrundelegung verschiedener *KZ*, sei es daß diese allein, sei es nebeneinander in der gleichen Struktur betätigt werden, eine ganze Reihe von Möglichkeiten von Anionkomplexen bei diesen Verbindungen mit der scheinbaren *KZ 5* der Bauschmolekularformel denkbar, und zwar einkernige als auch mehrkernige. Welcher dieser Fälle sich verwirklicht findet, wird offenbar einerseits von der Art der beteiligten Kationen, andererseits von den Eigenschaften des Zentralatoms hinsichtlich der Hydratation abhängen. So kann man die Frage aufwerfen, ob statt (ZX_5) in wäßriger Lösung etwa hydratisierte Ionen, ($ZX_5(H_2O)$) z. B., vorhanden sind. Wahrscheinlich sind im Kristallbau zahlreiche Möglichkeiten realisiert. Beispielsweise erscheint uns ein der Doppelsalzschriftweise formal entsprechender Zerfall in Baugruppen [ZX_4] und X nach Analogie des früher besprochenen Strukturvorschlages für das Salz $(NH_4)_3ZrF_7$ besonders wahrscheinlich dort, wo sich schon in Lösung keine Ionen (ZX_5) bzw. hydratisierte der Art,

1) G. F. Hüttig, Z. anorg. Ch. **114**, 24. 1920. Demgegenüber erschien gemäß einer weiteren Untersuchung von R. Straubel (ibid. **142**, 133. 1925) die *KZ 7*, wenn auch für einen kleinen Existenzbereich von $\frac{R_X}{R_{ZA}}$, zugelassen (Hüttig, ibid. S. 135).

2) W. Wardlaw und R. L. Wormell (J. chem. Soc. London **1927** I, 1087) glauben übrigens, die *KZ 5* bei Verbindungen wie $MoOF_4$, $WOCl_4$ usw. dadurch beseitigen zu können, daß O zwei Koordinationsstellen besetzt, was mit der Valenzvorstellung auf Grund des modernen Atommodells verträglich sei!

jedenfalls von (ZX_4) und X verschiedene, vorfinden. Es wäre dies wieder aus dem Grunde von theoretischem Interesse; als dann — vgl. die im Folgenden zusammengestellten Verbindungen — Komplexe $[ZO_xX_{4-x}]$, deren Einzelexistenz bisher in den wenigsten Fällen nachgewiesen ist, im Gitter gewissermaßen durch die Doppelsalzbildung stabilisiert erschienen.

Es sei hier auch nochmals daran erinnert, daß in manchen Fällen die für den Lösungszustand angedeutete Hydratation (bezüglich der ersten Sphäre des Zentralatoms) offenbar in den Kristallbau hinübergerettet wird unter Erhaltung der $KZ\ 6$ für die Anionbaugruppe. Wir haben diese Wassereinlagerungsverbindungen als Pentacidoaquoverbindungen in einem gesonderten Kapitel systematisch bereits behandelt.

Selbst das spärliche Material aus der ersten Reihe vom Typus HZO_xF_{5-x} mit $w = x + 4$ läßt unter Berücksichtigung der Morphotropie bereits wieder die Richtigkeit der Grundauffassung erkennen. Das von H. Wells und H. W. Foote¹⁾ dargestellte Doppelsalz $TlZrF_5$ in »square plates« ist fraglos tetragonal bzw. pseudo-tetragonal und weist damit schon auf ein Bauschema mit Vierergruppen hin.

Als unsicher muß angesichts der Befunde von A. Rosenheim und Gen.²⁾ noch der Typus $\overset{I}{R}ThF_5$ gelten, zumal infolge des großen Ionenvolumens von Th sonst nur Hydrate auftreten, die durch Wassereinlagerung in den Komplex offenbar die $KZ\ 6$ oder 8 erhalten ($\overset{I}{R}ThF_5H_2O$ u. a.). Dagegen scheinen neben Monohydraten Salze $\overset{I}{R}TeF_5$; $\overset{I}{R} = K^3$, Cs^4) zu existieren; kristallographische Angaben fehlen.

Die Verbindung NH_4NbOF_4 beschrieb Marignac⁵⁾ unvollständig als rechtwinklig-prismatische Kombinationen zweier Pinakoide mit einer flachen pseudo-tetragonalen Pyramide am Ende mit dem approximativen Winkel von 85° . Faßt man diese Kristalle als feldspatähnliche Vierlinge monokliner Individuen, aber mit pseudo-tetragonaler b -Achse auf mit $(001) : (100) = 2R - \beta = 85^\circ$, so hat man fraglos eine enge

1) H. L. Wells u. H. W. Foote, Am. J. Sci. (4) 3, 466. 1897.

2) A. Rosenheim, V. Samter, J. Davidsohn, Z. anorg. Ch. 35, 430. 1903.
Vgl. aber A. Duboin, C. r. 146, 489. 1908.

3) Högbom, Bl. Soc. chim. France (2) 35, 60. 1884.

4) H. L. Wells u. J. M. Willis, Am. J. Sci. (4) 12, 190. 1901.

5) Ch. de Marignac, Oeuvres 2, 259.

kristallographische Verwandtschaft, wie man es erwartet, mit den beiden folgenden Salzen:

$$\begin{array}{ll} NH_4MoO_2F_3^{1)} & a : b : c = 0,6302 : 1 : 1,4255, \beta = 94^\circ 7' \\ TiMoO_2F_3^{1)} & a : b : c = 0,6199 : 1 : 1,3976, \beta = 93^\circ 53' \end{array}$$

($TiWO_2F_3^2$), dargestellt von F. Ephraim und L. Heymann, mag mit seinen »lanzettförmigen, scheinbar rhombischen Platten« wohl isomorph sein mit den vorigen).

Die beiden Molybdänsalze sind nun nach den Beobachtungen von Scacchi¹⁾ kristallographisch interessant durch Zwillingsbildungen nach zwei Flächen (307) und (30 $\bar{7}$). Versucht man, diesen Zwillingsflächen als wichtigen Strukturebenen durch geeignete Transformation möglichst einfache Indizes zu geben, so entdeckt man, daß die Salze pseudotetragonal nach der *b*-Achse sind und (004) — eine auch von mir verifizierte, deutliche Spaltfläche wenigstens für das Ammoniumsalz —, (100), (307) und (30 $\bar{7}$) ein pseudotetragonales Prisma bilden. Diese Transformation auf die relativen Achsenabschnitte $\frac{a}{3}$ und $\frac{c}{7}$ läßt sich, nimmt man noch $\frac{b}{5}$, zu einer pseudokubischen Aufstellung erweitern. Das ergibt für das Ammoniumsalz z. B. $a' : b' : c' = \frac{a}{3} : \frac{b}{5} : \frac{c}{7} = 1,0503 : 1 : 1,019$, $\beta = 94^\circ 7'$. Allerdings erhalten dann die übrigen, morphologisch aber sämtlich ziemlich unbedeutenden Flächen, ziemlich komplizierte Indizes.

Reihe $R_2ZO_xF_{5-x}$ mit $w=x+3$.

Die Reihe gibt zunächst nur ungenügend kristallographisch erforschte Doppelfluoride, von denen für den Lösungszustand teilweise eigene Komplexionen nachgewiesen zu sein scheinen, insbesondere auch von solchen Elementen außerhalb der zuständigen Kolonne III des PS, die häufig dreiwertig fungieren. Bei den übrigen Salzen herrscht starke Hydrolyse unter Abspaltung von Oxyfluoriden. $(NH_4)_2ScF_5^{3)}$ scheint tetragonal zu kristallisieren; Komplexsalze von $Ti^{4)}$ und $Mn^{5)}$ liefern unzureichende Angaben.

1) E. Scacchi, Atti Linc. (4a) 5, 251. 1889.

2) F. Ephraim u. L. Heymann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 4461. 1909.

3) J. Sterba-Böhm, Bl. Soc. chim. France (4) 27, 185. 1920.

4) Vgl. A. Piccini, Atti Linc. (4) 1, 47. 1884/85.

5) Vgl. O. T. Christensen, J. pr. Ch. (2) 34, 41. 1886; 35, 161. 1887.

Vom Antimon sind einige allerdings auch nur roh kristallographisch beschriebene Verbindungen bekannt, $\overset{\text{I}}{R}_2\overset{\text{I}}{Sb}F_5$; $R = Li, K, NH_4^1), Cs^2)$. Die »rektangulären Blätter« des Kaliumsalzes hat F. A. Flückiger wohl für tetragonal erachtet, die des Ammoniums waren rhombische, pseudotetragonale Tafeln mit Prisma und Pyramide bzw. Prismen mit (100) und (101), wobei der Prismenwinkel ungefähr 88° betrug.

Auch das vierwertige Vanadium tritt charakteristischerweise hier wiederum auf: über $\overset{\text{IV}}{K}_2VOF_4$ gibt E. Petersen³⁾ nichts Kristallographisches an; in mikroskopischen Kriställchen wurde bisher nur erhalten $\overset{\text{IV}}{Ti}_2VOF_4$ ⁴⁾. Ein Morphotropieeffekt läßt das in der Reihe folgende Salz $K_2VO_2F_3$ in sechsseitigen, »gerade abgeschnittenen« Prismen erscheinen⁵⁾; nach der eingehenden morphologischen Untersuchung von E. Scacchi⁶⁾ schließt das rhombisch-pseudohexagonale Salz mit aragonitähnlichen Drillingen $(NH_4)_2MoO_3F_2$ entsprechend an.

Dadurch scheint noch ganz anderen Vermutungen über die Aufteilung in Baugruppen im Kristallbau dieser Verbindungen mit der KZ 5 Raum gegeben. Diese lassen sich kurz wie folgt charakterisieren. Enthalte eine hexagonale Elementarzelle 3 Moleküle $R_2ZX_5 = R_6Z_3X_{15}$, so kann man sich unter Zugrundelegung der KZ 6 endlich geschlossene ringartige Zusammenhänge derart denken, daß Komplexe $[Z_3X_{15}]$ entstehen, die aus 3 so miteinander verketteten Gitterträger»oktaedern« bestehen, daß jedes mit seinen 2 Nachbarn je 1 Ecke gemeinsam hat: $3 \cdot 4 + \frac{3 \cdot 2}{2} = 12 + 3 = 15$. Eine rhombisch-pseudohexagonale Struktur mit denselben Bauelementen wäre aus ihr ableitbar so wie die des Aragonits aus der des Kalkspats.

e) Verbindungen mit der KZ 8.

Die Ansichten über die Existenz der KZ 8 sind geteilt⁷⁾. Doppel- und Oxyfluoride metallischer Elemente mit der KZ 8, die wir für unseren Grundgedanken heranziehen können, sind im Folgenden zusammengestellt. A. Werner formulierte sie wiederum als Komplexsalze mit der KZ 6 mit eingelagerten Molekülen (III). Wir bevorzugen die

1) F. A. Flückiger, Pogg. Ann. **87**, 245. 1852.

2) H. L. Wells u. Metzger, Am. J. Sci. (4) **11**, 451. 1901.

3) E. Petersen, J. pr. Ch. (2) **40**, 200. 1889.

4) F. Ephraim u. L. Heymann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4461. 1909.

5) E. Petersen, l. c. 278.

6) E. Scacchi, Mem. Accad. Linc. (4) **4**, 478. 1887.

7) Vgl. etwa R. Weinland, l. c.

Tabelle IX.
Typus $R_4ZO_2F_{8-2}$.

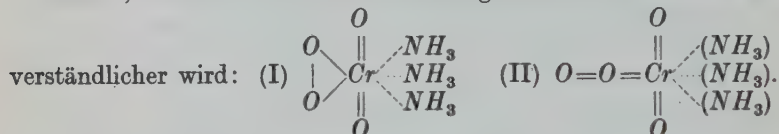
Chemische Formel	Symmetrieklasse	morphologische Konstanten		Bemerkungen über den Habitus	Literatur
		$a : b : c$	β		
Na_3HTiF_8	»rhombisch-holoedrisch« (hypokubisch)	0,9226 : 1 : 1,0336 ¹⁾	—	dicke, sechsseitige Prismen {042} · {040} mit {400}; pseudohexagonal erscheinend	Ch. de Marignac, Oeuvres 1, 608.
$(NH_4)_4SnF_8$	«	0,8988 : 1 : 1,0289	—	prismatische Kristalle mit vorherrschendem {440}; häufig Zwillinge nach {041}, durch Vorherrschen der Zwillingssebene trigonal erscheinend	Ch. de Marignac, l. c. 1, 596.
K_3HSnF_8	monoklin holoedrisch	0,6277 : 1 : 0,4928	93° 0'	dünne Prismen // c'	Ch. de Marignac, l. c. 1, 603.
$K_3HNNbOF_7$	(mit pseudohexagonaler c -Zone)	0,6279 : 1 : 0,4900	93° 14'	prismatisch nach [004] mit Basis und Pyramiden; häufig Zwillinge nach (400)	Ch. de Marignac, l. c. 2, 264. C. W. Balkeu. E. F. Smith, J. Am. chem. Soc. 30, 4637. 1908.
$(NH_4)_3HTaOF_7$	«	0,6304 : 1 : 0,4888	93° 19'	»kleine lamellenförmige $\times \times \times$ «	C. W. Balkeu. E. F. Smith, l. c.
K_3HPbF_8	«	0,6223 : 1 : 0,4818	93° 19'	nadelförmige Prismen // c'	B. Brauner, Z. anorg. Ch. 7, 4. 1894. (Messungen von Vrba.)
$(NH_4)_3HPbF_8$	«	?	?		O. Ruff, ibid. 98, 30. 1896.

1) von mir transformiert.

schauung dieser Gruppe eine einzige *KSt* zuweist. Zur Fixierung der Vorstellungen sei die chemische Konstitutionsformel (im zweidimensionalen Bild) für die Perchromsäure—Ammoniakfällung $CrO_4 + 3 NH_3$ gegeben

als »Dioxoperoxo-triammin-chrom« $\left[\begin{array}{c} O \quad NH_3 \\ O_2 \quad Cr \quad NH_3 \\ O \quad NH_3 \end{array} \right] = [Cr(O_2)O_2(NH_3)_3]$.

Sympathischer als die übliche Formulierung (I) mag dem Chemiker die von R. Weinland, l. c., auch gegebene Formulierung (II) entsprechend der Auffassung unsymmetrischen Baues des Hydroperoxyds $O=O=H_2$ erscheinen, insoweit aus ihr die Besetzung einer *KSt* durch die Gruppe



Fluorierte Salze von Persäuren sind bis jetzt dargestellt vorzugsweise von A. Piccini von den Elementen Titan, Vanadium (diese recht ungenau erforscht und von noch nicht auflösbarem, komplexem Formeltypus), Molybdän, Wolfram. Es fragt sich, wieweit diese offenbar zu verschiedenen Reihen gehörigen Salze schon in unser System erkennbar einzureihen sind.

Über die gelben »guten«, aber weiter nicht untersuchten Kristalle von $K_2[Ti(O_2)F_4]$ ¹⁾ und vielleicht des analogen NH_4 -Salzes mit der scheinbaren *KZ* 5 kann noch nichts weiter ausgesagt werden. Besonders

hervorzuheben ist, daß Fluor neben der Peroxydgruppe bei Z im stabilen Komplex erscheint²⁾. Das Salz $(NH_4)_3TiO_2F_5$ ²⁾ als $(NH_4)_3[Ti(O_2)F_5]$ ist mit der normalen *KZ* 6 versehen; das gleichfalls dargestellte $(NH_4)_3Ti_2O_4F_7$ ³⁾

ist vorbehaltlich späterer Beweise deutbar als $(NH_4)_3[(O_2)F_3Ti \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} TiF_4]$,

d. h. als einen Anionkomplex enthaltend, der aus zwei verketteten »Oktaedern« mit zwei gemeinsamen *KSt* besteht. Einige isolierte Vertreter noch anderer Typen sind fortgelassen.

Die Tatsache, daß das obige Ammoniumfluopertitanat $(NH_4)_3Ti(O_2)F_5$ in gelben, stark glänzenden Oktaedern kristallisiert und nach den Angaben von A. Piccini mit den gewöhnlichen kubischen Fluoroxysalzen $(NH_4)_3NbOF_6$ und $(NH_4)_3ZrF_7$ mit der scheinbaren *KZ* 7 Mischkristalle lieferte, führt uns dem Kernproblem dieser Verbindungsgruppe näher,

1) A. Piccini, Z. anorg. Ch. 10, 438. 1895.

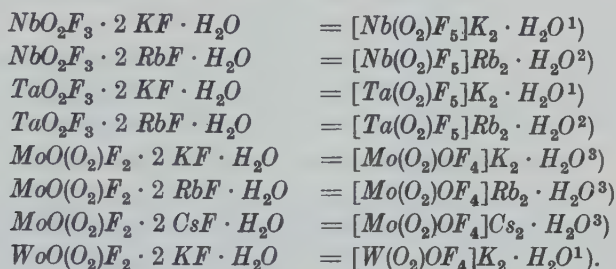
2) A. Piccini, l. c. stellte auch ein entsprechendes Ba-Salz her.

3) A. Piccini, C. r. 97, 1064. 1883; Atti Linc. 1, 82, 86, 682. 1885.

der Konstitution der Pergruppe und ihrer Einordnung in die dichte Gitterträgerpackung in Kristallen.

Bevor hierüber weitere Gedanken geäußert werden, sei die Liste hierhergehöriger Verbindungen zunächst fortgesetzt.

Die von den folgenden Elementen bisher bekannten Verbindungen dieser Art gehören anderen Reihen an; es sind



Bis auf die Molybdänsalze von *K*, *Rb* — nach einigen approximativen Messungen ist das letztgenannte *W*-Salz mit diesen beiden wie erwartet eng verwandt — sind die kristallographischen Angaben leider völlig unbrauchbar, so daß die behauptete Diagonalverwandtschaft hier noch nicht bewiesen werden kann.

Aber die Einzeldaten dieser Salze sind schon für sich von höchstem Interesse. Wie die folgende kleine Tabelle lehrt, zeigt sich eine überraschende kristallmorphologische Ähnlichkeit dieser Per-salze mit den entsprechenden gewöhnlichen Fluoroxysalzen, eine Tatsache, die schon bei ihrer Entdeckung ohne Versuche auf Mischbarkeit, soviel zu sehen ist, den Gedanken einer engeren »Isomorphie« hatte laut werden lassen.

Tabelle X⁴⁾.

Verbindung	morphologische Konstanten	
	<i>a</i> : <i>b</i> : <i>c</i>	<i>β</i>
$\text{K}_2\text{NbOF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,992 : 1 : 0,980	103° 46'
$\text{K}_2\text{MoOF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,9997 : 1 : 1,0320	99° 4' ⁵⁾
$\text{K}_2\text{MoO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,0006 : 1 : 0,9994	103° 29'
$\text{K}_2\text{MoO}(\text{O}_2)\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,9958 : 1 : 0,9780	102° 13'
$\text{Rb}_2\text{MoO}(\text{O}_2)\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,0260 : 1 : 0,9938	102° 15'

1) A. Piccini, Z. anorg. Ch. 2, 21. 1892.

2) C. W. Balke u. E. F. Smith, J. Am. chem. Soc. 30, 1661. 1908.

3) A. Piccini, Z. anorg. Ch. 1, 51. 1892.

4) Über die geänderte Aufstellung zur Herausstellung der Analogie vgl. P. Groth, Chem. Kryst. 1, 598.

5) Über diese Abweichung vgl. schon S. 439.

Die Kristalltracht beider Verbindungsgruppen ist allerdings eine verschiedene.

Will man sich von dieser zunächst sehr merkwürdig erscheinenden Tatsache Rechenschaft geben, muß man das Raumbedürfnis der Pergruppe im Kristallbau kennen. Experimentelle Daten existieren noch nicht. Wie haben wir uns aber, das ist die nächstliegende Frage, ihre Konstitution überhaupt vorzustellen?

Von zwei isoliert nebeneinander im Molekül auftretenden Ionen O^{--} unterscheiden sich die beiden O -Kerne der Pergruppe mit ihren Elektronenwolken durch die engere Verkettung, die sie chemisch aktiver, als eine Einheit fungieren, in Reaktionen ein- und austreten läßt. Von einem O_3 -Molekül unterscheidet sie die zweifach negative Aufladung. Man kann sich ernstlich fragen, ob überhaupt schon die Beschaffenheit der beiden Kernen offenbar mehr oder weniger gemeinsamen Elektronenwolke eindeutig feststeht. Ein neutrales Molekül (O_3) besitzt 16 Elektronen, wobei nach der gewöhnlichen Vorstellung beide Atome gewisse Elektronen bzw. -paare gemeinsam haben derart, daß jedes einzelne den Anschein eines edelgasartigen Aufbaus erweckt. Zwei isoliert nebeneinander gelegene O^{--} -Ionen eines Moleküls haben, zusammen gerechnet, 20 Elektronen. Besitzt der zweifach negative, gekoppelte Komplex der Pergruppe nun 18 oder 20 Elektronen, d. h. ist er ein zweifach aufgeladenes Molekül oder eine durch »Elektronenisomerie« gewissermaßen umgebaute, dadurch chemisch so aktive, dennoch nur zweifach aufgeladene Vereinigung von zwei O^{--} -Ionen? Danach würde sich der Raumbedarf richten, den man nach den soeben von E. Herlinger festgestellten Prinzipien des Atombaus anscheinend gut abschätzen kann¹⁾.

Vereinigt man zwei O^{--} in der angenommenen Weise im Gedankenexperiment, derart daß etwa beide (im Innern) ein gemeinsames Elektronenpaar besitzen, während zwei gemeinsame Valenzelektronen außen kreisen, bekäme man als Durchmesser für das nur angenähert kugelhähnliche, in der Richtung der Verbindungslinie der beiden Kerne verlängerte Gebilde etwa

$$(4 \times 1,32 \sim) 5,3 - 0,2 = 5,1 \text{ \AA}.$$

Lüde man aber ebenso ein (O_3)-Molekül zweifach auf, hätte man

$$\sim (4 \times 0,6 =) 2,4 - 0,2 = 2,2; \quad 2,2 + 0,2 = 2,4 \text{ \AA}.$$

Letztere Alternative scheint die in den komplexen Persalzen verwirklichte, der Raumbedarf erscheint ähnlich dem eines O^{--} -Ions.

1) Herrn Dr. E. Herlinger danke ich für die freundliche Erlaubnis, in das im Druck befindliche Manuskript Einsicht nehmen zu können.

Zusatz während der Korrektur: Inzwischen erschienen, Z. Krist. 80, 465. 1931.

Das kristallographische Tatsachenmaterial stünde damit in guter Übereinstimmung. Die Isomorphie der 'gewöhnlichen komplexen Fluoroxysalze mit den entsprechenden Persalzen wäre klar. Zweitens aber hätte man das kubische Ammoniumpertitanat mit den kubischen Salzen des Typus R_3ZX_6 in Beziehung zu setzen und nicht mit denen der *KZ* 7. Dennoch mögen die angegebenen Mischkristalle kein experimenteller Irrtum sein. Durch die früher auseinandergesetzte Aufspaltung der Siebenerkomplexe im Kristallbau existieren wohl auch Beziehungen von den genannten Salzen beider *KZ* zueinander. Es sind ähnliche Zusammenhänge wie die länger bekannten zwischen CaF_2 und YF_3 ¹⁾.

Schluß. Zusammenfassung.

Die Ionen O^{--} und F^- besitzen in Kristallen annähernd gleiches Raumbedürfnis. Auf der Grundlage dieser theoretischen, durch röntgenographische Strukturuntersuchungen genügend gesicherten Erkenntnis kann man eine Systematik fluorhaltiger Sauerstoffverbindungen aufbauen. In der vorliegenden Abhandlung wird (Teil I) das Prinzip der Konstitution eines Teils derselben, der sechsten Fluoroxyverbindungen, entwickelt und begründet, d. h. derjenigen fluorhaltigen Sauerstoffverbindungen, in denen O^{--} und F^- als gleichberechtigte Liganden, chemisch und kristallchemisch, in erster Sphäre am Zentralatom von Anionkomplexen sitzen:

Für die in Anlehnung an die Ordnung der Elemente nach dem periodischen System aufgestellte, aus ihrem Bauprinzip folgende Systematik dieser Verbindungen, unterteilt nach der Koordinationszahl (*KZ*) der Zentralatome der Komplexe, ist der wesentliche Inhalt ein Gesetz von Diagonalverwandtschaften gleichbasischer Fluoroxysäuren und -salze, das im systematischen Teil (Teil II) an dem vorliegenden, unter diesem Gesichtspunkt neu geordneten Erfahrungsmaterial geprüft und mit Erfolg bestätigt wird, wobei die Morphotropieerscheinungen als für den Kristallzustand darüber gelagerte Zusatzeffekte zu berücksichtigen sind.

Das neue System ist ein natürliches und vollständiges. Es schafft eine Fülle neuer Aufgaben und Fragestellungen. Wegen vieler interessanter Einzelheiten kann nur auf die betreffenden Originalabschnitte verwiesen werden. U. a. ermöglichen kristallchemische Beziehungen der Persalze zu anderen Fluoroxysalzen eine Aussage über den mutmaßlichen Bau der Pergruppe (II f). Mehrfach schien es, als ob Fluoroxykomplexe offenbar doch auf Grund der geringen Änderung des Raumbedarfs und

1) Hierzu vgl. die folgende Abhandlung (II).

der Symmetrieänderung durch die F — O -Substitution, geringe Deformation von Gittertypen hervorrufen in der Richtung, daß die Fluoroxyverbindungen dann aus dem Rahmen der reinen Grenzverbindungen, Sauerstoffsalze bzw. »Doppelfluoride«, herausfallen. Ähnlich schien es wohl auch in an sich isostrukturellen Reihen mit dem Grad der Mischfähigkeit. Doch ist das Erfahrungsmaterial zur Ableitung bindender Schlüsse bei weitem zu spärlich. Mit Sicherheit konnte nirgends ein Einfluß des Baus des Zentralions des Komplexes auf Art und Eigenschaften der Strukturtypen aus den Beobachtungstatsachen abgelesen werden.

In einer folgenden Abhandlung wird gezeigt werden, daß sich kristallchemische Verwandtschaftsbeziehungen mancher Reihen untereinander finden und anscheinend einheitlich mittels des Prinzips von zweierlei Arten von Fehlstellen in dichten Gitterträgerpackungen deuten lassen, wie wir es bisher in einem sehr einfachen Fall etwa in dem Verhältnis von CaF_2 zu YF_3 kennen. Viele kompliziertere Fluoro- und Fluoroxyverbindungen sowie Hydrate, als Einlagerungsverbindungen (vgl. schon II b 3) zweckvoll gedeutet, können schließlich auf ganz einfache Bauschemata und -zusammenhänge gebracht werden, wenn man ihnen als Baumotiv Schichtenbau nach Art der Chondroitin-Gruppe oder das der Polyrutile zugrunde legt. Eine Theorie der Konstitution saurer Salze, an Beispielen aus der Erfahrung bestätigt, wird sich aus der Isomorphie der Ionen F^- und $(OH)^-$ ferner ergeben. Und fälschlich einmal als echte Fluoroxyverbindungen angesprochene Salze mit »Kristallfluorwasserstoff« werden zu den im weiteren Sinn »unechten« Fluoroxyverbindungen überleiten, deren Systematik nach Klarstellung ihrer Bauprinzipien anschließend entwickelt werden muß.

Für den Chemiker und den Kristallographen entspringt aus der natürlichen Klassifikation der Fluoroxyverbindungen mit ihrem Gesetz der Diagonalverwandtschaften eine Aufgabe. Es ist von Wert, den Gang der Eigenschaften der Verbindungen in den Diagonalreihen für den Kristall- und den ungeordneten Molekülzustand, der skalaren wie der vektoriellen, zu studieren. Den Chemiker werden insbesondere die Flüchtigkeit, Lage von Schmelz- und Siedepunkt interessieren, der Kristallograph wird die Änderungen der morphologischen und der optischen Eigenschaften vor allem mit dem Wechsel des Anions verfolgen. Das Prinzip unserer Systematik verlangt ein allgemeines Ergebnis aller dieser Untersuchungen: Der Gang der Eigenschaften muß überall symbar verlaufen.

Berlin, Mineralogisch-petrographisches Institut und Museum der
Universität, den 10. November 1931.

Eingegangen am 12. November 1931.

Die Kristallstruktur von Bleifluochlorid $PbFCl$.

Von

W. Nieuwenkamp und J. M. Bijvoet in Amsterdam.

(Mit 1 Textfigur.)

Die Struktur des $PbFCl$ wurde bestimmt in Zusammenhang mit unseren Untersuchungen an andern Dihalogeniden, deren einer Zweck es war, den Übergang der Koordinationsgitter (z. B. PbF_2) bei kleineren, zu den Schichtengittern (z. B. PbJ_2) bei größeren, stark polarisierbaren Anionen zu verfolgen durch Untersuchung der zwischenliegenden Halogenide. In $HgBr_2$ wurde kürzlich ein Molekülgitter aufgefunden, die vollständige Strukturbestimmung von $PbBr_2$ werden wir demnächst mitteilen.

Bei dem hier zu besprechenden $PbClF$ machte die stark vorherrschende Streuung des Bleies eine rein röntgenographische Ortsbestimmung, wenigstens der sehr leichten F -Atome, unmöglich. Zu den Koordinaten der F -Atome führte uns aber eine auffallende räumliche Analogie mit PbF_2 . Hierauf konnte die Projektion der Cl -Atome auf die X - Y -Ebene aus den Röntgenintensitäten ermittelt werden; für den z -Parameter war dann nur ein kleiner Bereich möglich, in welchem gute Übereinstimmung mit den Röntgenintensitäten erzielt werden konnte.

Bestimmung der Elementarzelle.

Bleifluochlorid, hergestellt nach der Angabe von G. Starck¹⁾ bildet ein feines Pulver, das unter dem Mikroskop winzige Täfelchen von tetragonalem Habitus zeigt²⁾. Größere Kriställchen, bei langsamer Abkühlung aus der Lösung erhalten, zeigten im Konoskop ein einachsigs negatives Bild. Das Pulver wurde mit Cr - K_α - und K_β - und Cu - K_α -Strahlen aufgenommen (Kameraradius 2,5 cm). Einigen Präparaten wurde zur Eichung $NaCl$ zugemischt. Es zeigte sich, daß alle beobachteten Reflexe indiziert werden konnten im Einklang mit der tetragonalen Form: $\sin^2 \vartheta = A(h_1^2 + h_2^2) + B h_3^2$ mit

$$\left. \begin{aligned} A &= 0,0778 \pm 0,0003 \\ B &= 0,0251 \pm 0,0001 \end{aligned} \right\} \text{ für } Cr\text{-}K_\alpha\text{-Strahlen}$$

1) G. Starck, Z. anorg. Ch. **70**, 173. 1911.

2) Siehe auch Fonzes-Diacon, Bl. Soc. chim. France (3) **17**, 350. 1897.

(vgl. die Tabelle, Spalte 2). Die Werte von A und B wurden nur aus den scharfen einfachen Linien ermittelt.

Dies ergibt für die Gitterdimensionen:

$$a = 4,09 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$c = 7,21 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

Das pyknometrisch bestimmte spez. Gew. = 7,05 entspricht $1,98 \approx 2$ Molekülen pro Zelle.

Obwohl alle beobachteten Linien mit dieser Zelle erklärt wurden, wäre es trotzdem möglich, daß wir nur die Translationen des Bleies gefunden hätten. Wir verfügten nicht über geeignete Kristalle für Schwenkaufnahmen, mittels deren das Fehlen schwacher Zwischenordnungen direkt hätte geprüft werden können. Das Endergebnis liefert aber in der genauen Intensitätsinterpretation und in den plausiblen räumlichen Verhältnissen eine starke Stütze für die Richtigkeit unserer Zelle. Außerdem werden wir versuchen, indem wir Cl isomorph durch Br ersetzen, die Translationen des Halogens zu prüfen.

Bestimmung der Atomlagen.

Die Lagen der Pb -Atome, deren Diffraktion weitaus vorherrscht, können ohne weiteres aus den Intensitäten ermittelt werden. Daß die Reflexe $hk0$, mit $h+k$ ungerade, nicht beobachtet wurden, fordert für Pb die Lagen 000 zusammen mit $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$. Die Intensitäten lassen sich nur erklären mit einem z -Wert zwischen 0,40 und 0,44.

Dies gibt gleich die Lage der F -Atome an die Hand, wenn wir die auffallende Ähnlichkeit zwischen den Abmessungen des Elementarwürfels von PbF_2 und des unteren Teiles unserer Zelle bemerken. Die Diagonalen des Basisquadrates sind $\sqrt{2} \cdot 4,09 = 5,78 \text{ \AA}$, während bei PbF_2 die Würfelkante $5,93 \text{ \AA}$ beträgt; der Abstand der Pb -Schichten in der Z -Richtung wird gleich dem in PbF_2 (nämlich $2,96 \text{ \AA}$) bei $z = 0,41$.

Gehen wir von dieser räumlichen Übereinstimmung aus¹⁾, so läßt sich nunmehr die Lage der Cl -Atome aus den Intensitäten bestimmen: In allen Raumgruppen, in denen die angegebenen Lagen der Pb - und F -Atome sich vorfinden, nämlich:

$$Pb: 00u, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \bar{u}$$

$$F: \frac{1}{2} 00, 0 \frac{1}{2} 0,$$

sind für Cl nur noch zwei Möglichkeiten zweiwertiger Lagen vorhanden. Entweder (a) oberhalb des Bleies, oder (b) oberhalb des Fluors. Das Intensitätsverhältnis von (110) zu (200) kann hier die Entscheidung bringen.

¹⁾ Die übliche strenge Diskussion aller Möglichkeiten wird noch a. a. S. folgen.

Pulverdiagramm von $PbClF$ mit $Cr-K$ -Strahlung.

1	2		3			1	2		3		
hkl	$10^3 \sin^2 \theta$		Intensitäten			hkl	$10^3 \sin^2 \theta$		Intensitäten		
Reflex $\alpha \beta$	ber.	beob.	a νS^2	b $\nu S^2 f(\theta)$	c beob.	Reflex $\alpha \beta$	ber.	beob.	a νS^2	b $\nu S^2 f(\theta)$	c beob.
004	25	—	1	—	—	104	480	(478)	50	11	14*
100	78	—	0	—	—	212	480	(490)	50	11	10
002	83	—	2	—	—	218	510	—	13	—	—
101	85	85	8	3	5	220	516	(512)	10	5	6
002	100	—	8	—	—	005	520	—	4	—	—
101	103	102	32	15	16	203	537	538	12	3	5
110	129	130	8	3	3	114	557	—	1	—	—
102	148	(150)	7	2	3	222	599	—	8	—	—
110	156	155	30	9	10	304	601	(600)	8	3	3
102	178	177	26	8	10	213	615	613	51	11	11
111	181	—	0	—	—	220	622	—	40	—	—
112	212	213	13	3	3	005	628	625	14	12	12
003	226	(225)	3	1	2*	310	645	—	14	—	—
103	252	—	7	—	—	221	648	—	3	—	—
112	256	256	51	17	18	115	649	653	10	14	13
200	258	—	11	—	—	214	656	—	25	—	—
103	304	304	26	5	7*	300	700	—	0	—	—
200	311	—	42	—	—	105	705	—	4	—	—
113	317	311	6	10	12	204	713	706	7	3	8
201	336	—	4	—	—	222	723	—	33	—	—
202	342	343	8	7	8	301	725	726	33	30	23
211	343	—	16	—	—	312	728	—	24	—	—
113	382	382	23	5	6	310	778	—	58	—	—
210	389	—	0	—	—	205	780	778	10	43	24
104	398	397	12	2	5*	115	783	—	40	—	—
004	402	—	2	—	—	214	791	793	100	43	31
212	405	—	13	—	—	302	801	800	25	11	6
202	412	413	32	24	23	311	803	—	1	—	—
211	414	—	66	—	—	223	848	—	12	—	—
						312	878	(880)	96	66	35

Erläuterungen zur Tabelle.

In Spalte 1 sind alle α -Reflexe und die stärkeren β -Reflexe angegeben.

Die Intensitäten der Spalte 3a sind berechnet bei den Parameterwerten $\mu_{Pb} = 0,205$ und $w_{Cl} = 0,65$. Für die β -Reflexe ist $\frac{1}{2}$ der Intensität der α -Reflexe angesetzt. Für die in Spalte 3b verwendete $f(\theta)$ siehe Formel (1).

Am Ende des Films sind einige Reflexgruppen photometrisch nur unvollkommen getrennt beobachtet worden; die bezüglichen, mit einem Strich verbundenen, Werte der Spalte 3c sind nur ihrer Summe nach genau. Die in dieser Spalte mit einem * bezeichneten Reflexe, welche der Basis und benachbarten Flächen angehören, wurden infolge der nicht ganz regellosen Orientierung der tafelförmigen Kriställchen zu stark beobachtet.

Durch Photometrierung eines *Cr*-Films wurde gemessen:

$$\frac{J_{110}}{J_{200}} = 1,0; \text{ dies ergibt } \left(\frac{S_{110}}{S_{200}} \right)_{\text{exp.}} = 0,85.$$

Wir berechnen für den Fall (a) bzw. (b)

$$\left(\frac{S_{110}}{S_{200}} \right)_{\text{ber.}} = \frac{1 - \left(\frac{F_F}{F_{Pb}} \right)_{110} + \text{bzw.} - \left(\frac{F_{Cl}}{F_{Pb}} \right)_{110}}{1 + \left(\frac{F_F}{F_{Pb}} \right)_{200} + \left(\frac{F_{Cl}}{F_{Pb}} \right)_{200}} = \frac{1 - 0,11 + \text{bzw.} - 0,20}{1 + 0,11 + 0,19} = 0,84 \text{ bzw. } 0,53.$$

Da bei plausiblen Annahmen über die stetigen Faktoren dieser letzte Wert sich nicht aus den Beobachtungen errechnen läßt, ist der Fall (b) weiter nicht in Betracht zu ziehen.

Bei der Berechnung wird die Winkelabhängigkeit des Verhältnisses $\frac{F_{\text{Halogen}}}{F_{Pb}}$ in den Strukturfaktor S aufgenommen, das Streuvermögen des Bleies F_{Pb} hingegen eingereicht bei den stetigen Faktoren. Der Übergang von J zu S erfolgt dann nach der bekannten Formel

$$J \sim \nu S^2 \cdot A \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} F_{Pb}. \quad (1)$$

Der Stäbchenabsorptionskoeffizient A wurde berechnet nach A. Claassen¹⁾ (hier $A_{110}:A_{200} = 1:2$). Die Winkelabhängigkeit des Streuvermögens wurde den Angaben von R. W. James und G. W. Brindley²⁾ entnommen (hier für Pb , $F_{110}:F_{200} = 1,2:1$). Ein Einfluß der Wärmebewegung macht sich bei den kleineren θ -Werten noch wenig geltend, wie es auch der nach Formel (1), dem größeren Teil des Films entlang richtig berechnete Intensitätsverlauf zeigt (bis etwa $40^\circ \sin^2 \theta = 750$).

Für die *Cl*-Atome bleibt also nur die Lage: $00w$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}w$. Eine räumlich zulässige Struktur (siehe Fig. 1c) entsteht nur in einem beschränkten Bereich von w -Werten. Von den hieraus je in Kombination mit verschiedenen Pb -Parametern berechneten Intensitäten stimmen am besten mit den Beobachtungen überein die bei

$$Pb: u = 0,20_5$$

$$Cl: w = 0,65.$$

Die Genauigkeit des Pb -Parameters ist auf 0,01 bis 0,005 zu schätzen; eine Änderung einiger Hundertstel im Cl -Parameter verschlechtert die Übereinstimmung schon merklich.

1) A. Claassen, The Calculation of the Absorption in X-Ray Powder Photographs . . . , Phil. Mag. 9, 57. 1930.

2) R. W. James und G. W. Brindley, Some Numerical Values of the Atomic Scattering Factor. Z. Krist. 78, 471.

Diskussion der Struktur und Zusammensetzung.

Für die Atomlagen wurde also gefunden:

$$Pb: 00u, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{u} \text{ mit } u = 0,20_5$$

$$Cl: 00w, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{w} \gg w = 0,65$$

$$F: \frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0.$$

Die Raumgruppe der Punktlagen ist D_{4h}^7 .

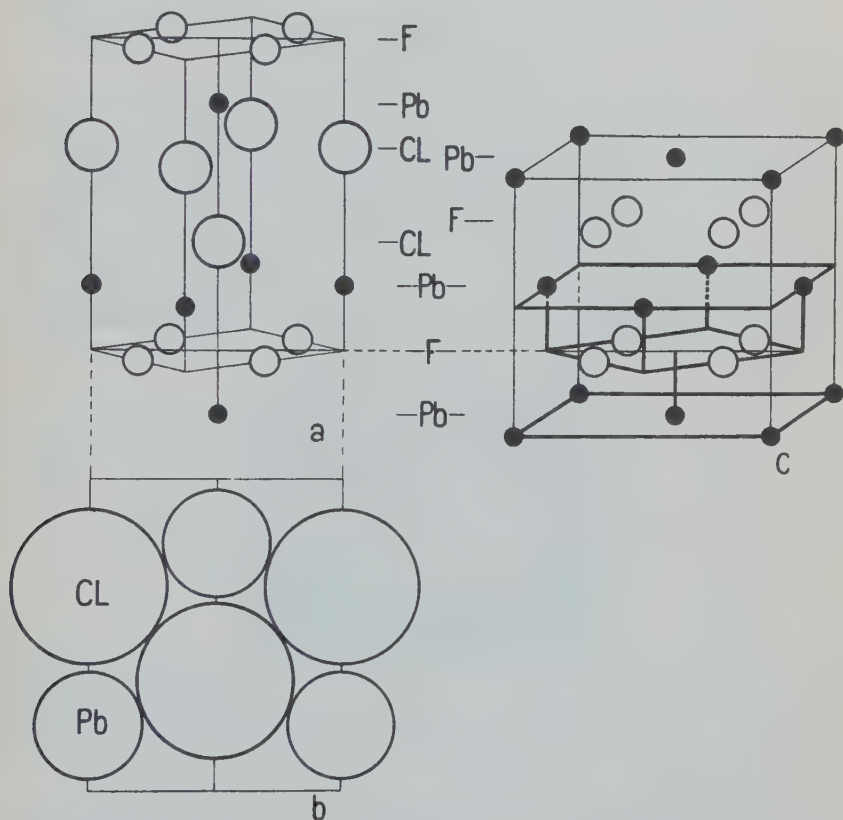


Fig. 1. 1a Elementarkörper des $PbClF$. 1b Durchschnitt nach 110 mit Angabe der für Ionen gültigen Radien. 1c Elementarwürfel des PbF_2 , dessen unterer Teil sich in $PbClF$ wiederfindet.

1a zeigt die Umgebung des Pb mit 4 F + 5 Cl

» F » 4 Pb

» Cl » 5 Pb .

Die Abstände der Atome sind:

	<i>Pb</i>	<i>Cl</i>	<i>F</i>
<i>Pb</i>	$\begin{cases} 4,09 \\ 4,14 \\ 5,14 \end{cases}$	$\begin{cases} 3,07 \\ 3,21 \end{cases}$	2,52
<i>Cl</i>		3,61	3,24
<i>F</i>			2,89

Ein $PbClF$ -Kristall erscheint hiernach aufgebaut aus abwechselnden Schichten $Pb-F-Pb-Cl-Pb$. Die F -Schichten sind eben, die Schichten der größeren Cl -Ionen sind aufgerauht. Auf die Übereinstimmung der $Pb-F-Pb$ -Schicht mit dem kubischen PbF_2 (vgl. Fig. 1a mit 1c) wurde schon hingewiesen. Ebenfalls findet man Anklänge an die Struktur des Bleichlorids: Ein Bleiatom ist in beiden Strukturen umgeben von neun Halogenatomen¹⁾. Im Falle des $PbClF$ liegen vier kleinere F -Partikel oberhalb des Bleiatoms, dessen andere Seite von 5 Cl -Atomen umlagert wird, welche zusammen die aufgerauhte Schicht bilden. Betreffs der Koordination der Halogene: in beiden Strukturen ist das eine (F in $PbClF$) von vier, das andere von fünf Bleiionen umgeben.

Zum Schluß danken wir Herrn Prof. Dr. A. Smits, Direktor des Laboratoriums für Chemie der hiesigen Universität für seine freundliche Überlassung der Apparatur und dem Amanuensis Herrn A. Kreuger für seine wertvolle Hilfe in der Herstellung der Röntgenogramme.

Amsterdam, Geologisches Institut der Universität.

Eingegangen am 20. November 1934.

1) Die Lage der Halogenatome ist der Struktur des isomorphen Bromids entnommen. Die Untersuchung von H. Bräkken und L. Harang (Z. Krist. **68**, 123. 1928; s. auch F. D. Miles, Pr. Roy. Soc. (A) **132**, 280. 1931) ergab, daß alle Atome vierzählige Lagen einnehmen:

$$\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4} + u, v\right) \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4} - u, \bar{v}\right) \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{2} - v\right) \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4} - u, v + \frac{1}{2}\right).$$

Wir bestimmten: Pb : $u = 0$, $v = 0,09$

Br_1 : $u = 0,38$, $v = 0,07$

Br_2 : $u = 0,30$, $v = 0,66$,

woraus sich die im Text erwähnte Raumerfüllung ergibt.

Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Ein wasserdichter Verschuß für stark hygroskopische Salze, die nach der Drehkristallmethode untersucht werden.

Von B. Brunowsky in Leningrad.

(Mit 3 Textfiguren.)

Als einfachstes Mittel, das Zerfließen der Salze zu verhindern, könnte wohl das Überstülpen einer dünnwandigen einseitig offenen Glaskugel dienen, deren Rand dann luftdicht mit Klebwachs verkittet wird. Dieses einfache Mittel ist auch von uns anfänglich angewandt worden, doch hat es sich nur für kleine Dimensionen der Kugel bewährt. Falls die Glaskugel gut geblasen ist und keine Schwielen aufweist, läßt sich das Justieren des Präparates auch bei Anwesenheit der Kugel bewerkstelligen. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, daß die Kugel nicht genügend dünnwandig geblasen werden darf

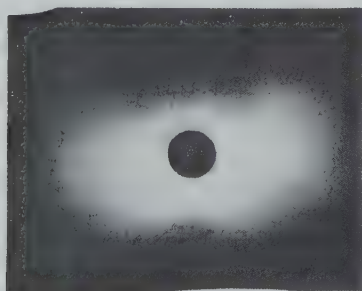


Fig. 1. *Mo*-Strahlung. Kameradurchmesser 5,72 cm. Exposition 15^h. Zr-Filter. 50 KV. 6 mA.

(0,2 mm), da es sonst unmöglich wird, den unteren Teil der Kugel abzutrennen, ohne sie dabei zu zerdrücken. Hierdurch ist man gezwungen, sich nur harter Strahlung zu bedienen (*Mo*). Das Glas bewirkt außerdem eine recht intensive Streustrahlung. (In Fig. 1 ist der Primärstrahl ungeschickt ausgeblendet worden, so daß die starke Schwärzung des Films zum größten Teil dadurch bewirkt worden ist.) Als Illustration dessen, was mit einer Glaskugel und *Mo*-Strahlung erhalten wird, dient Fig. 1 — ein Drehdiagramm von *Mg* (NO_3)₂ · *Ce* (NO_3)₄ · 8 *H O*, das ein stark hygroskopisches Salz darstellt und das schon nach einstündigem offenen Stehen vollständig in einen Tropfen zerfließt.

Dieses Salz ist uns zur Röntgenuntersuchung von Herrn Prof. V. Chlopin überreicht worden.

Falls die Identitätsperiode nicht mehr als 15 \AA beträgt, und es nur auf die Ermittlung der Zellengröße ankommt, kann man die Glaskugel und Mo -Strahlung benutzen. Andernfalls muß zu weicherer Strahlung übergegangen werden und zu einer Abschlußvorrichtung, die in Fig. 2 skizziert ist.

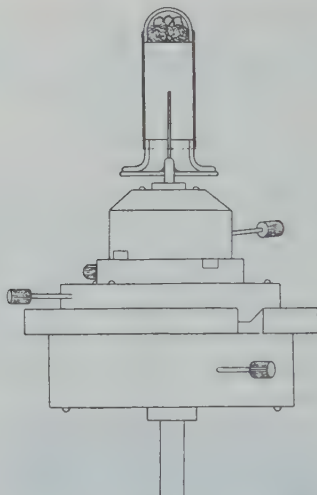


Fig. 2. Abschlußvorrichtung.

Sie besteht aus zwei Glasröhren, von denen die eine abgeschmolzen und die andere mit einer Flansche versehen ist, die an ein rundes Glasplättchen angeschliffen wird. Letzteres besitzt im Zentrum eine Öffnung, mit der es auf den Stift des Goniometerkopfes aufgesetzt und mit Pizein luftdicht vergossen wird. Der Stift führt in seiner Längsachse eine feine Bohrung, der ein Glasstäbchen eingepaßt wird, welches als Kristallhalter dient. Die Enden der beiden Glasrohrstücke werden mit Klebstoff bestrichen und in einen aus Gelatine, Wasserglas oder Cellulose geklebten Zylinder hineingeschoben. Die Nähte werden nach dem Trocknen außerdem noch mit flüssigem Paraffin überstrichen. Gelatine und Wasserglas sind nicht wasserdicht; um sie undurchdringlich für Wasserdämpfe zu machen, bestreicht man sie z. B. mit Vaseline. Ein sorgfältig hergestellter Zylinder ermöglicht eine genügend exakte Einstellung des Präparates auch bei Anwesenheit desselben und das Überstreichen mit Vaseline wird erst nach Beendigung des Justierens vollzogen.

Um das Salz dauernd trocken zu erhalten, muß man in den umgestülpten Abschlußzylinder ein oder zwei Körner Natronkalk oder Ätzkali fallen lassen und den oberen Glaszylinder mit einem Wattebausch verschließen. Unter solch einem Verschuß hält sich das oben genannte Salz wochenlang ohne

zu zerfließen. In Fig. 3 ist ein Drehdiagramm von $Ce(NO_3)_4 \cdot Mg(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$, erhalten mit Cu -Strahlung, reproduziert.

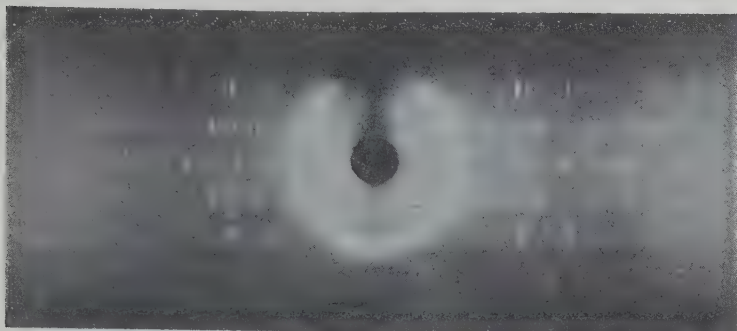


Fig. 3. Cu -Strahlung. Kameradurchmesser 5,72 cm. Exposition 10^h. 45 KV. 13 mA.

Die Strukturbestimmung dieses Doppelsalzes ist von uns gegenwärtig in Angriff genommen, und wir hoffen über den Röntgenbefund demnächst mitteilen zu können.

Mineralogisches Institut der Akademie der Wissenschaften, Leningrad.

Eingegangen am 2. November 1931.

Bücherbesprechungen.

Veröffentlichungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin-Dahlem. Vierter Band (1930/31). Herausgegeben von Wilhelm Eitel. Mit 108 Abbildungen im Text. 180 S. Geh. RM. 38,50. F. Vieweg, Braunschweig 1931.

Der vierte Band der Veröffentlichungen des K.W.I. für Silikatforschung sammelt 10 Arbeiten der Institutsmitarbeiter, worunter drei Erstveröffentlichungen: B. Lange, Ein neuer selbsttätiger Temperaturregler für elektrische Gleich- und Wechselstromöfen; G. Nagelschmidt, Über die Struktur und die Symmetrieverhältnisse der komplexen Cyanide vom Typus des roten Blutlaugensalzes (dem Inhalt nach identisch mit der in Z. Krist. 73, 357. 1930 erschienenen Arbeit); W. M. Cohn, Ausdehnungsmessungen an festen Körpern bis zu Temperaturen von 1400°C . Die übrigen (bereits andernorts publizierten) Untersuchungen gruppieren sich um die Themen: Ausdehnung fester Körper bis zu hohen Temperaturen und die Verwendung lichtelektrischer Methoden zur Messung von Absorption und Farbreinheit. Sodann ist die dem Leser der Z. Krist. bereits bekannte Abhandlung von W. L. Bragg, C. Gottfried und J. West über $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und eine kürzere petrographische Studie von C. Gottfried aus dem Baitonegebiet beigegeben.

Im Vorwort kündigt der Herausgeber eine Wendung der Institutstätigkeit auf ausgesprochen technologische Ziele, zum Teil in Gemeinschaft mit der Silikatindustrie selber, an. Man wird mit Spannung die Resultate erwarten, welche die bis jetzt (schon so zahlreich) geleisteten Vorarbeiten in ihrer Anwendung auf konkrete Probleme der Silikate zu fördern vermögen.

Der Preis des Bandes erscheint dem Referenten in Anbetracht der nicht übertrieben ästhetischen Aufmachung (verschiedener Druck und verschieden breite Satzspiegel usw.) reichlich hoch (die Seite kostet RM. 0,24). Der Wiederabdruck bereits publizierter Arbeiten ist ja vor allem dann sinnvoll, wenn er zu niedrigem Preise einem möglichst großen Kreise von Interessenten der Silikatforschung die Gesamtergebnisse des Institutes zugänglich macht.

E. Brandenberger.

H. Mark und R. Wierl, **Die experimentellen und theoretischen Grundlagen der Elektronenbeugung.** Mit 60 Abbildungen. 126 S. (Fortschr. der Chemie, Physik und physikalischen Chemie, Serie B, Bd. 21, Heft 4). Geh. RM. 16,—, geb. RM. 18,— (Subskriptionspreis RM. 12,— bzw. RM. 13,60). Gebr. Borntraeger, Berlin. 1931.

Es ist sehr zu begrüßen, daß in den »Fortschritten« über das aktuelle Thema der Elektronenbeugung an Materie eine einführende Darstellung gegeben wird, welche dem Kristallographen und Mineralogen eine rasche und gründliche Orientierung über dieses neue Hilfsmittel der Untersuchung fester Materie (was für ihn die Elektronenbeugung in erster Linie bedeutet) ver-

mittelt. Die bereits dem Markschen Buch über die »Verwendung der Röntgenstrahlen« eigene, geschickte Konfrontation von Theorie und Experiment, ausgezeichnet in einer bedachten Auswahl des Stoffes und in der steten Unterstützung des Textes durch klare Figuren oder die Wiedergabe von Aufnahmen und Apparaturen, gibt auch diesem Bericht eine besondere Plastik der Darstellung. Auf 32 Seiten werden die theoretischen Grundlagen der Elektronenbeugung erörtert, auf weitem 83 Seiten wird über ihre experimentelle Basis und die bisher mit dieser neuen Methode erhaltenen, vielseitigen Resultate Bericht erstattet. Ein Literaturverzeichnis von über 200 Nummern (bis zum 1. April 1931 reichend) wird das Heranziehen der Originalliteratur sehr erleichtern.

E. Brandenberger.

Berichtigung

zur Abhandlung L. Tokody: Pyritformen und -fundorte. Z. Krist. 80, 255. 1931.

Seite 276. Zeile 8 von unten Zimányi statt Zimánya.

« 278. « 12 « « {22 · 11 · 2} statt {22 · 11 · 1}.

« « « 4 « « Mauritz 360 statt Franzenau u. Tokody 157.

« « « 3 « « Franzenau u. Tokody 157 statt « « .

« « « 1 « « Mauritz 360 statt « « .

« 279. « 1 « oben Mauritz 360 statt Franzenau u. Tokody 157.

« « « 2 « « Mauritz 360 statt « « .

« « « 17 « « Franzenau u. Tokody 157 statt Mauritz 360.

« « « 14 « unten Franzenau u. Tokody 157 statt Mauritz 360.

« « « 8 « « Franzenau u. Tokody 157 statt Mauritz 360.

« « « 4 « « Franzenau u. Tokody 157 statt Mauritz 360.

« 284. Bei Fundort Batiza fehlt die Form {15 · 15 · 7}.

« 295. Bei Fundort Felsőbánya zwischen den unsicheren und vizi-
nalen Formen {14 · 3 · 0} statt {14 · 13 · 0}.

L. Tokody.

Autorenregister zu Band 81.

- | | |
|---|--|
| <p>Baier, E., 183—218.
 Barth, Tom. F. W. and Posnjak, E.,
 135—141, 370—375, 376—385.
 Bijvoet, J. M., siehe Nieuwenkamp, W.
 Brækken, H., 152—154, 309—313.
 Brill, R., siehe Eissner, W.
 Brückl, K., 219—223.
 Brunowsky, B., 475—477.
 Buckley, H. E., 157—168.
 Buschendorf, Fr., 38—68.
 Corey, R. B., siehe Wyckoff, Ralph W. G.
 Dierkesmann, A., siehe Szivessy, G.
 Eissner, W. und Brill, R., 316.
 Greenwood, Gilbert and Tombouliau,
 Diran, 30—37.
 Heesch, H., 230—242.
 Hendricks, S. B., Jefferson, M. E. and
 Mosley, V. M., 352—369.
 Herlinger, E., 313—314.
 Herrmann, K., 315.
 Herrmann, K. und Krummacher, A. H.,
 317—332.
 Jefferson, M. E., siehe Hendricks, S. B.
 Jong, W. F. de, 314—315.
 Kalb, G., 243—247, 248—252, 333—341,
 342—351.
 Konobejewski, S. and Mirer, I., 69—91.
 Krummacher, A. H., siehe Herrmann, K.</p> | <p>Lenel, F. V., 224—229.
 Lengyel, Béla, 154.
 Lihl, F., 142—147.
 Machatschki, F., 148—152.
 March, A., 285—297.
 Mirer, I., siehe Konobejewski, S.
 Mosley, V. M., siehe Hendricks, S. B.
 Nieuwenkamp, W. und Bijvoet, J. M.,
 469—474.
 Pauling, L. and Sherman, J., 1—29.
 Posnjak, E., siehe Barth, Tom. F. W.
 Sander, B., 298—308.
 Schiebold, E. und Seumel, G., 110—134.
 Seifert, H., 396—468.
 Seumel, G., siehe Schiebold, E.
 Sherman, J., siehe Pauling, L.
 Szivessy, G. und Dierkesmann, A., 169
 bis 182.
 Tertsch, H., 264—274, 275—284.
 Tombouliau, Diran, siehe Greenwood, G.
 Wyckoff, Ralph W. G., 102—109.
 Wyckoff, Ralph W. G. and Corey, R. B.,
 386—395.
 Zachariasen, W. H. and Ziegler, G. E.,
 92—101.
 Zedlitz, Otto, 253—263.
 Ziegler, G. E., siehe Zachariasen, W. H.</p> |
|---|--|

Verzeichnis der Autoren, deren Bücher in Band 81 besprochen worden sind.

- Hückel, Walter, 155—156.
 Mark, H. und Wierl, R., 478—479.

Veröffentlichungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut f. Silikatforschung, Bd. 4, 1930/31, herausgeg. von Wilhelm Eitel, 478.

Sachregister zu Band 8I.

(Verzeichnis der behandelten Kristallarten.)

A.

d-Alanylglycin 224—229.
Apatite 352—369.
 As_2O_3 142—147.
Azoxybenzoesäureäthylester 321 f.

B.

$Ba(NO_3)_2$ 35.
 $Ba(OH)_2 \cdot 3 H_2O$ 154.
Bariumantimonyltartrat-Hemipentahydrat 34.
Baryt 38—68, 343—347.
Bleiantimonyltartrat-Tetrahydrat 34.

C.

$Ca_9(PO_4)_6 \cdot 2 H_2O$ 352—369.
 α -Carnegieit 135—141, 376—385.
 $CaS_2O_3 \cdot 6 H_2O$ 36.
Chalkopyrit 36.
p-Chloracetanilid 33.
Cinchonin 34.
 α (Hoch)-Cristobalit 376—385.

D.

α -Diglycylglycin 224—229.
 β -Diglycylglycin 224—229.
Diglycylglycindihydrat 224—229.

E.

Edelopal 183—218.

F.

Fluoroxyverbindungen 396—468.

G.

Gips 69—91.
Gismondin 248—252.
Glimmer 69—91.

α -Glycin 224—229.
 β -Glycin 224—229.
 α -Glycylglycin 224—229.
 β -Glycylglycin 224—229.
 γ -Glycylglycin 224—229.

H.

Harnstoff 102—109.
Hexabrombutylen 316
 $HgBr_2$ 152—154.

K.

Kaliumantimonyltartrat-Cobaltnitrat-Monohydrat 34.
Kaliumantimonyltartrat-Cupritnitrat-Monohydrat 34.
Kaliumantimonyltartrat-Lithiumnitrat-Monohydrat 34.
Kaliumantimonyltartrat-Natriumchlorid 34.
Kaliumantimonyltartrat-Nickelnitrat-Monohydrat 34.
Kaliumantimonyltartrat-Zinknitrat-Monohydrat 34.
 K_2CrO_4 315.
 K_2SO_4 157—168.

L.

Langbeinit 36.

M.

$Mg(NO_3)_2 \cdot Ce(NO_3)_4 \cdot 8 H_2O$ 475—477.
Mimetesit 352—369.

N.

Na_2CaSiO_4 370—375, 376—385.
 Na_2SO_4 92—101.
Natrolith 334—341.
Na-W-Bronzen 314 f.

P.

- Paraethoxybenzalaminozimtsäure-methylester 323f.
PbFCl 469—474.
Pb(NO₃)₂ 35.
 Phenetolazoxybenzoesäureallylester 323.
 Phenylbenzalaminozimtsäureäthylester 324—329.
 Phosphat der Knochen 352—369.
 Pikrinsäure 34.
 Polypeptide des Glycins 224—229.
d-Pseudococain-*l*-Ephedrin-*d*-tartrat 219—221.
d-Pseudococain-*l*-Methylephedrin-*d*-tartrat 221—223.
 Pyromorphit 352—369.

R.

- Romeit 253—260.

S.

- Schneebergit 253, 260—263.
 Skapolith 110—134.
 Skolezit 35, 243—247, 348—351.
Sr(ClO₃)₂ 33.
Sr(NO₃)₂ 35.
 Steinsalz 69—91, 264—274, 275—284.
 Strontiumdimalat-Hexahydrat 34.

T.

- Terephtalbisaminozimtsäureäthylester 329f.
 Thioharnstoff 386—394.

U.

- Ullmanit 36.

V.

- Vanadinit 352—369.
 Vesuvian 148—152.

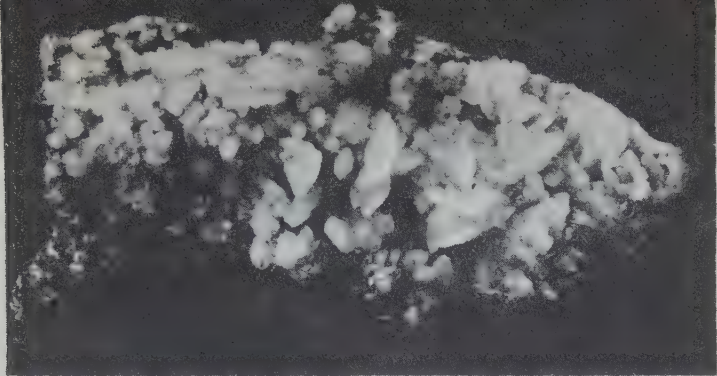


Fig. 1.

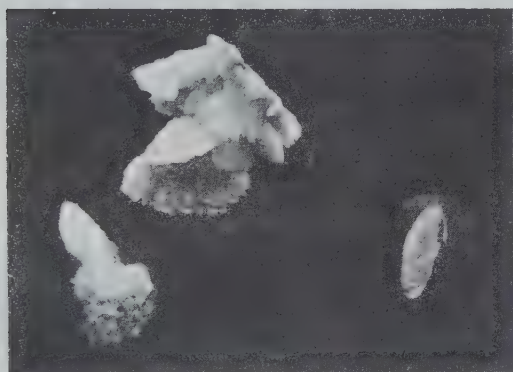


Fig. 2.

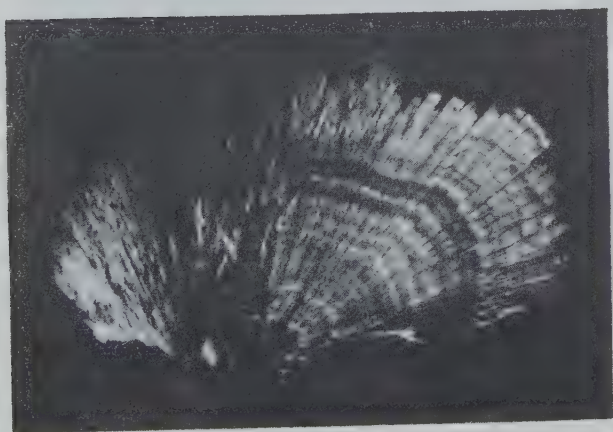


Fig. 3.

Friedrich Buschendorf, Microgenetische Trachtstudien an jugendlichen Barytbildungen.
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.



Fig. 1.

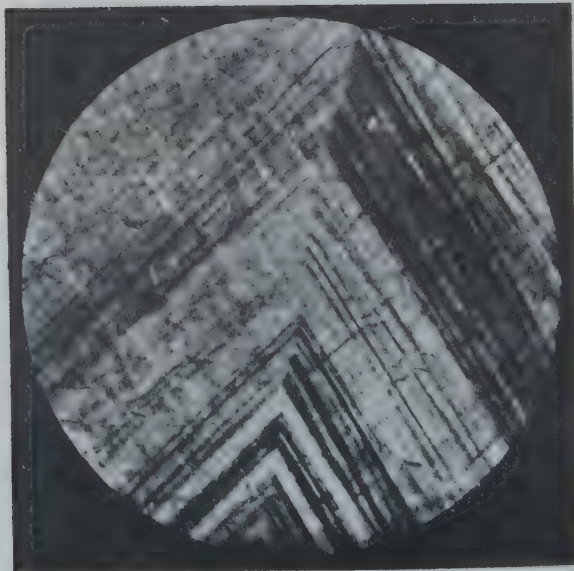


Fig. 2.

Friedrich Buschendorf, *Minerogenetische Trachtstudien an jugendlichen Barytbildungen.*
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

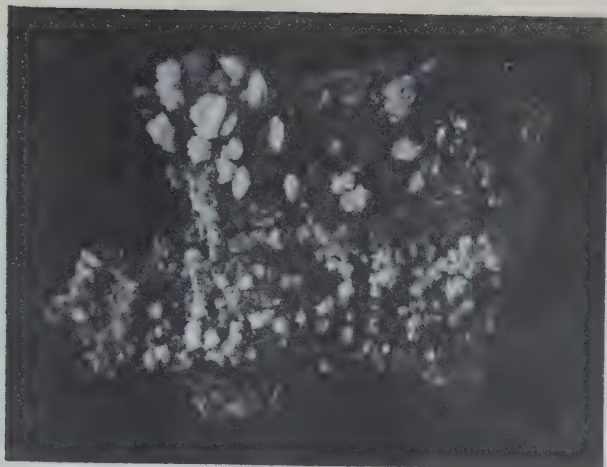


Fig. 1.

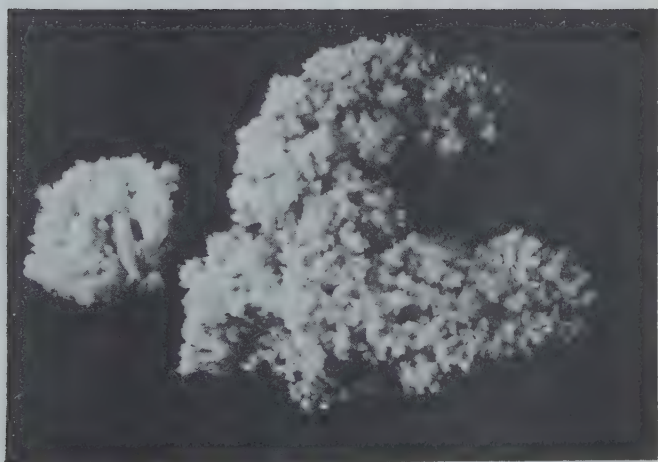


Fig. 2.

Friedrich Buschendorf, *Minerogenetische Trachtstudien an jugendlichen Barytbildungen.*
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

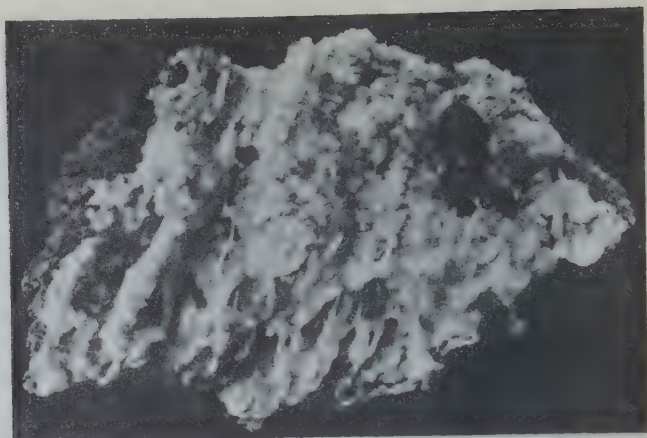


Fig. 1.



Fig. 2.

Friedrich Buschendorf, Mineralogenetische Trachtstudien an jugendlichen Barytbildungen.
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

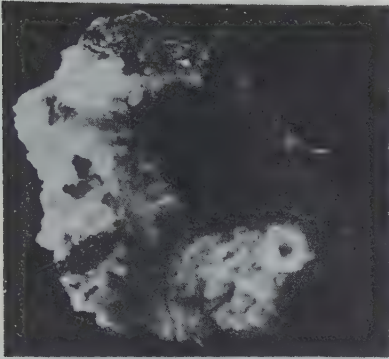


Fig. 1.

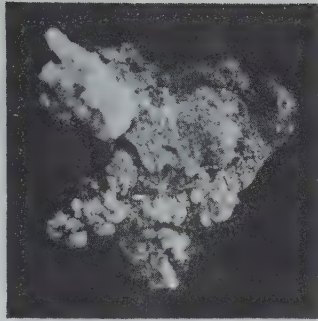


Fig. 2.

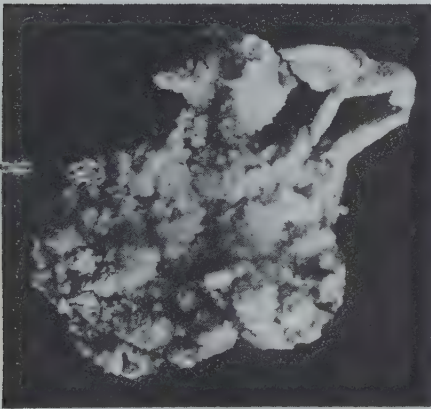


Fig. 3.

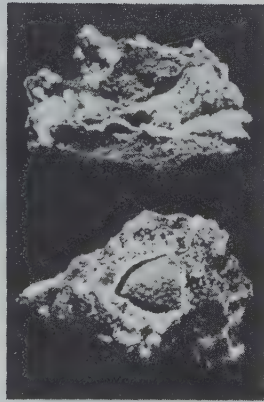


Fig. 4.

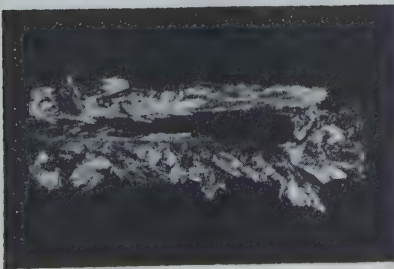


Fig. 5.

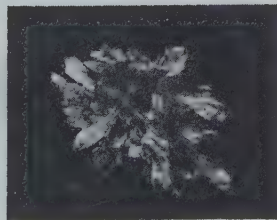


Fig. 6.



Fig. 20. Pflasterstruktur eines White-Cliffs-Opal, links oben 2 Körner in Leuchtstellung. Vergr. 35:1.



Fig. 21. White Cliffs-Opal. Pflasterstruktur, ein Korn in Äquatorstellung, sanftes Leuchten der Lamellen. Vergr. 80:1.

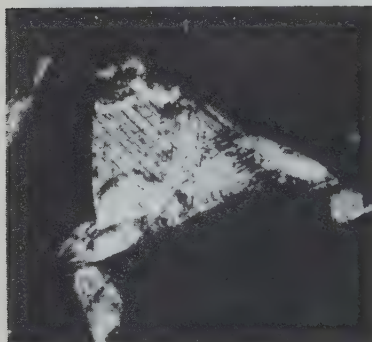


Fig. 22. Hexagyroidisches Korn in „Pol“-Leuchtstellung, man sieht deutlich die *Sp*-Rhomboiderflächen. Vergr. 100:1.

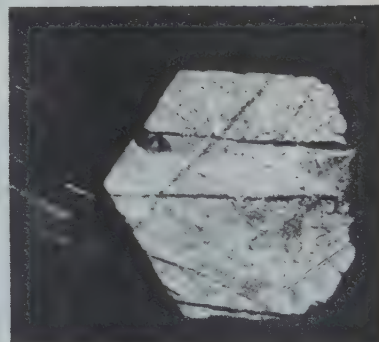


Fig. 23. Hexagyrisches Korn in „Pol“-Leuchtstellung (White Cliffs). Vergr. 100:1.

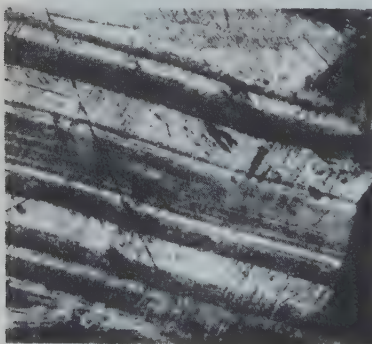


Fig. 24. Breite Basislamellen (links-rechts, gegen rechts leicht fallend), bei dem einen System sind die feinen *Sp*-Flächen (S. 492) deutlich zu sehen. Siehe auch Fig. 7 Reflektogramm. 75:1.

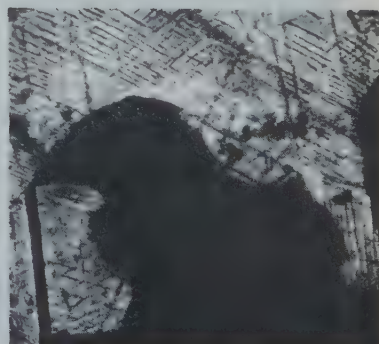


Fig. 25. Großzwillung nach dem *R*-Gesetz, ein Korn (dunkel) in teilweise groblamellarer Zwillingsverwachsung mit dem Nachbarkorn. Deutlich sieht man die *Sp*-Flächen. 90:1.

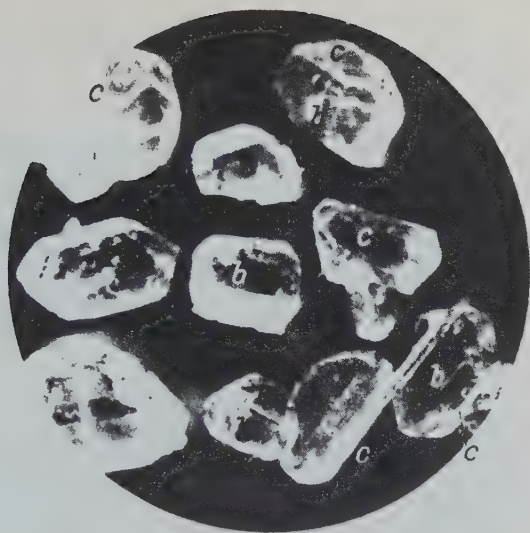


Fig. 1. K_2SO_4 with $KClO_4$. $\times 6$.

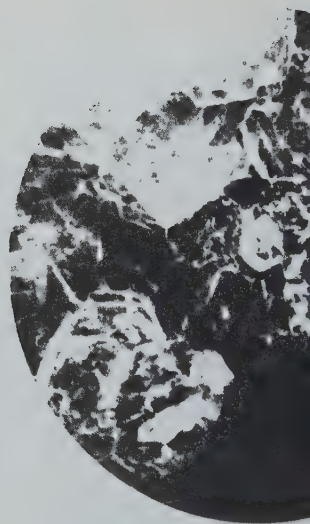


Fig. 2. K_2SO_4 with K_2S .

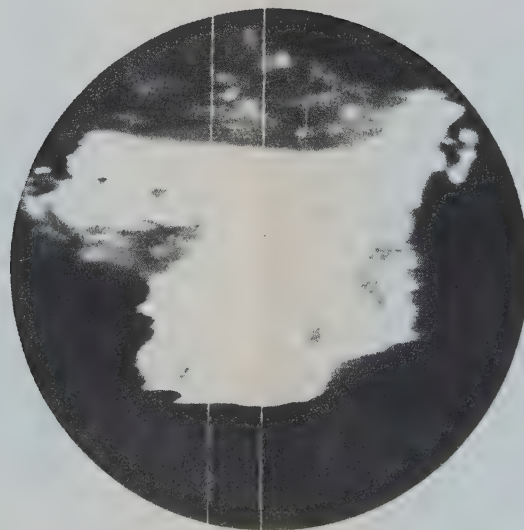


Fig. 3. K_2SO_4 with $K_2Cr_2O_7$. $\times 4$.

Powder photographs from various apatite like substances.
CuK radiation, radii 3.45 cm.

Powder photographs from various apatite like substances.
CuK radiation, radii 3.45 cm.



Fig. 1. Hydroxy-apatite.



Fig. 2. Oxy-apatite.



Fig. 3. Bone.

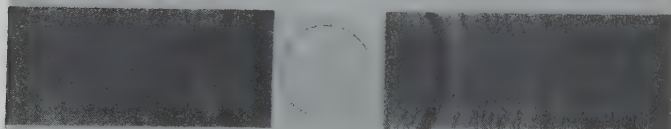
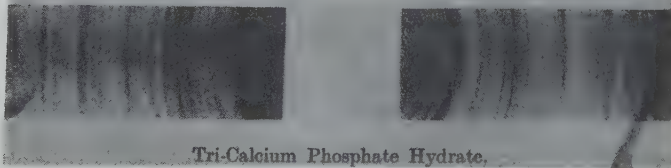


Fig. 4. Fluor-apatite.



Tri-Calcium Phosphate Hydrate.

S. B. Hendricks, M. E. Jefferson and V. M. Mosley, The Crystal Structures of some Natural and Synthetic Apatite-Like Substances.

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

